

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-341247**

(43)Date of publication of application : **02.12.2004**

(51)Int.Cl. **G03F 7/039**
H01L 21/027

(21)Application number : **2003-137840** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**
(22)Date of filing : **15.05.2003** (72)Inventor : **SATO KENICHIRO**

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition having excellent exposure margin in microphotofabrication using far UV light, in particular, ArF excimer laser light.

SOLUTION: The positive resist composition contains: resin (A1) which contains a specified repeating unit and of which the dissolving rate to an alkaline developing solution is increased by the effect of an acid; resin (A2) which contains another specified repeating unit and of which the dissolving rate to an alkaline developing solution is increased by the effect of an acid; a compound (B) which generates an acid by being irradiated with active rays or radiation; and a solvent (C). Or, the positive resist composition contains: resin (A3) which contains a specified repeating unit or another specified repeating unit and of which the dissolving rate to an alkaline developing solution is increased by the effect of an acid; a compound (B) which generates an acid by being irradiated with active rays or radiation; and a solvent (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **12.05.2006**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

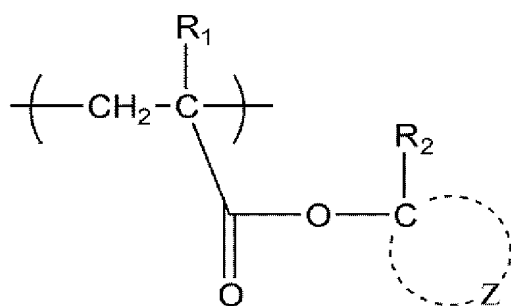
Resin to which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid containing the repeat unit expressed with the following general formula (1) (A1),

Resin to which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid containing the repeat unit expressed with the following general formula (2) (A2),

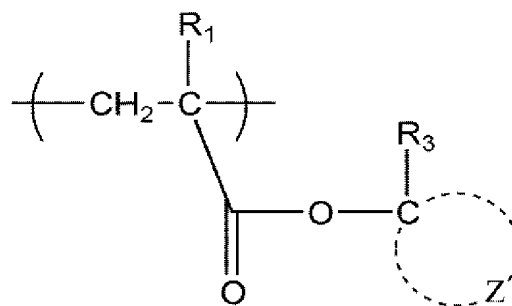
the compound (B) which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation — and Solvent (C)

The positive-resist constituent to contain.

[Formula 1]



(1)



(2)

In a formula (1) and a formula (2),

R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

R2 expresses the methyl group which may have the substituent.

R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 2–10.

Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom.

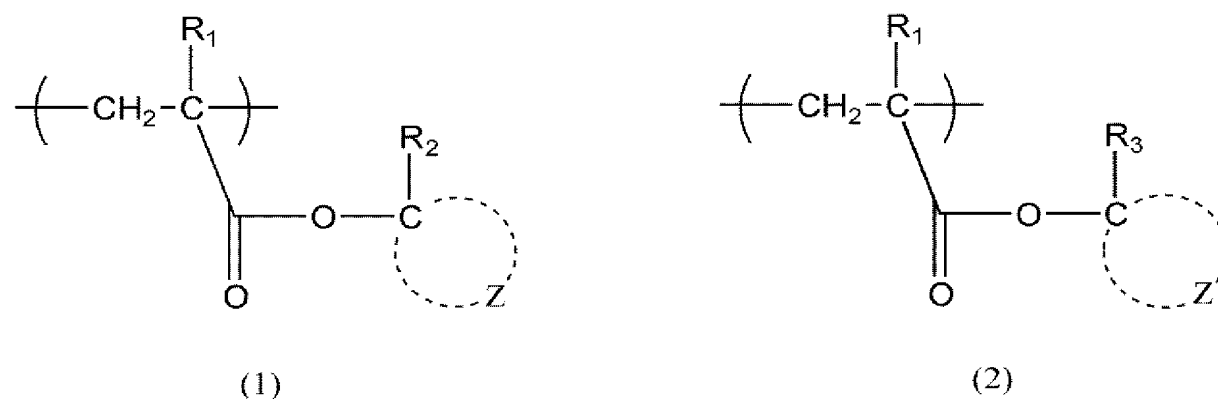
[Claim 2]

Resin to which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid containing the repeat unit expressed with the following general formula (1), and the repeat unit expressed with the following general formula (2) (A),

the compound (B) which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation — and Solvent (C)

The positive-resist constituent to contain.

[Formula 2]



In a formula (1) and a formula (2),

R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

R2 expresses the methyl group which may have the substituent.

R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 2–10.

Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom.

[Claim 3]

Furthermore, the positive-resist constituent according to claim 1 or 2 characterized by containing an organic base nature compound (D) and a surface active agent (E).

[Claim 4]

resin (A1) and resin (A2) — at least — on the other hand — or a positive-resist constituent given in any 1 term of claims 1–3 characterized by resin (A) containing the repeat unit containing a carboxyl group.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the positive type photoresist constituent for far-ultraviolet-rays exposure in more detail about positive type photoresist constituents for micro processing, such as a semiconductor device which induces far ultraviolet rays.

[0002]

[Description of the Prior Art]

in recent years, the integrated circuit is raising the degree of integration increasingly, and consists of the line breadth below a half micron in manufacture of semi-conductor substrates, such as a VLSI, -- processing of a detailed pattern has overly come to be needed. In order to fulfill the need, operating wavelength of the aligner used for photolithography is short-wave-ized increasingly, and by the time using the excimer laser light (XeCl, KrF, ArF, etc.) of short wavelength also in far ultraviolet rays is now examined, it will become.

A chemistry multiplier system resist is one of those are used for the pattern formation of the lithography in this wavelength field.

[0003]

As a photoresist constituent for the ArF light sources, the resin with which the alicyclic hydrocarbon part was introduced for the purpose of dry etching resistance grant is proposed. The resin which carried out copolymerization of the monomer which has the monomer and hydroxyl group which have a carboxylic-acid part called an acrylic acid and a methacrylic acid as such resin, and a cyano group in intramolecular to the monomer which has an alicyclic hydrocarbon radical is mentioned.

[0004]

The approach of carrying out dry etching resistance grant which utilized the alicyclic hydrocarbon part as a polymer principal chain on the other hand in addition to the approach of introducing an alicyclic hydrocarbon part into the side chain of said acrylate system monomer is also examined.

[0005]

Moreover, the alkali fusibility radical protected by the patent reference 1 (JP,9-73173,A) with the structure containing an alicyclic radical and its alkali fusibility radical **** with an acid, and the resist ingredient using an acid sensitivity compound including the structural unit made to serve as alkali fusibility is indicated.

[0006]

The patent reference 2 (JP,10-161313,A) has indicated the chemistry magnification mold resist ingredient which has high sensitivity and was stabilized and which carried out improvement in a patterning property using the resin containing the alkali fusibility radical which has the protective group from which it is easy to be desorbed according to an operation of an acid.

The patent reference 3 (JP,2003-84438,A) has indicated the resin which contains the repeat unit which has two different alicycle radicals that sensibility, resolution, and etching resistance should be improved.

[0007]

As for the resin containing the acidolysis nature machine used for the above photoresists for far-ultraviolet-rays exposure, it is common to intramolecular to contain the cyclic-hydrocarbon radical of aliphatic series in coincidence. There are many points still inadequate about the above-mentioned technique, and an improvement is desired. Depending on light exposure, the diameter of a contact hole was changed to one of them at the time of contact hole pattern formation, and the problem that an exposure margin was narrow was in it.

[0008]

[Patent reference 1]

JP,9-73173,A

[Patent reference 2]

JP,10-161313,A

[Patent reference 3]

JP,2003-84438,A

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The purpose of this invention is to offer the positive type photoresist constituent which solves the technical problem in the improvement technique in the engine performance of above-mentioned micro photofabrication original which uses far-ultraviolet light, especially ArF excimer laser light, and is to offer the positive type photoresist constituent for far-ultraviolet-rays exposure which improved especially the exposure margin.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

this invention person etc. resulted that the purpose of this invention was attained in a header and this invention by the following configuration, as a result of examining wholeheartedly the component of a positive type chemistry multiplier system resist constituent.

[0011]

(1)

Resin to which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid containing the repeat unit expressed with the following general formula (1) (A1),

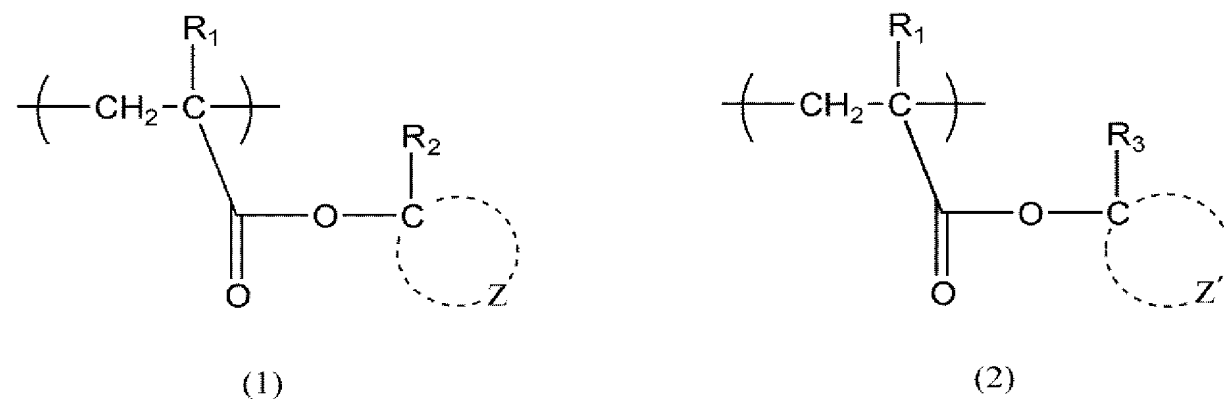
Resin to which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid containing the repeat unit expressed with the following general formula (2) (A2)

the compound (B) which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation — and Solvent (C)

The positive-resist constituent to contain.

[0012]

[Formula 3]



[0013]

In a formula (1) and a formula (2),

R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

R2 expresses the methyl group which may have the substituent.

R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 2–10.

Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom.

[0014]

(2)

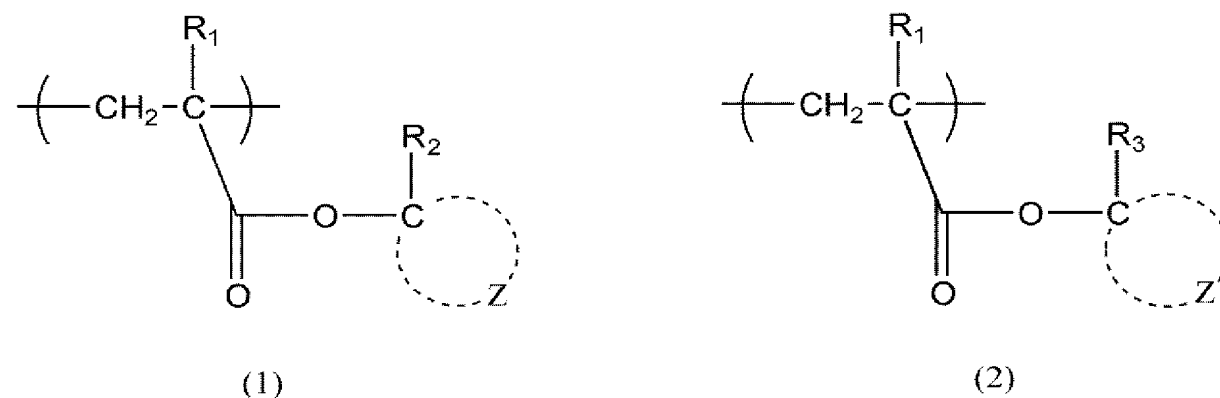
Resin to which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid containing the repeat unit expressed with the following general formula (1), and the repeat unit expressed with the following general formula (2) (A),

the compound (B) which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation — and Solvent (C)

The positive-resist constituent to contain.

[0015]

[Formula 4]



[0016]

In a formula (1) and a formula (2),

R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

R2 expresses the methyl group which may have the substituent.

R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 2–10.

Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom.

[0017]

(3)

Furthermore, the positive-resist constituent according to claim 1 or 2 characterized by containing an organic base nature compound (D) and a surface active agent (E).

(4)

resin (A1) and resin (A2) — at least — on the other hand — or a positive-resist constituent given in any 1 term of claims 1–3 characterized by resin (A) containing the repeat unit containing a carboxyl group.

[0018]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the component used for this invention is explained to a detail.

In this invention, in the notation of a radical (atomic group), when not describing a permutation and no especially permuting, it includes a permutation and no permuting [both]. For example, when it is only described as an "alkyl group", you may be non-permuted alkyl and may be the alkyl group which has a substituent.

[0019]

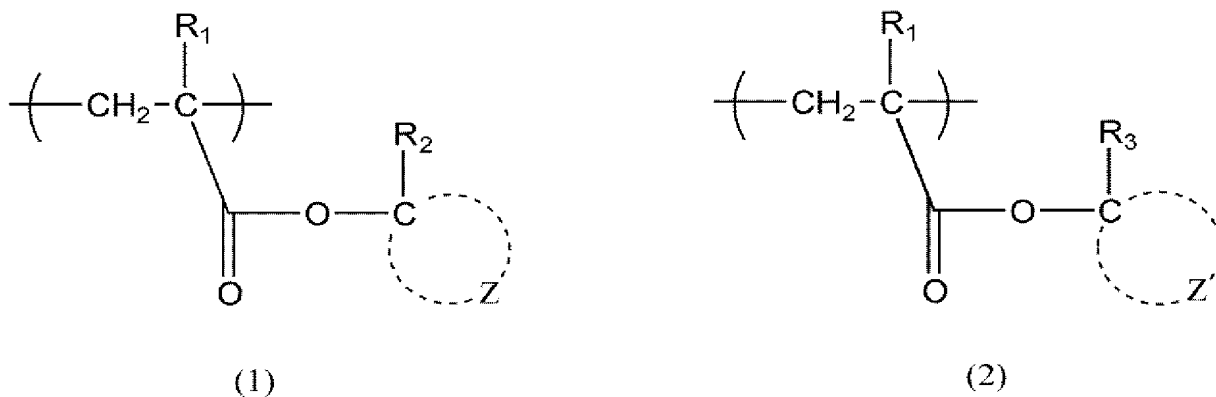
[1] Resin which the dissolution rate to an alkali developer increases according to an operation of an acid (resin (A1) and resin (A2), or resin (A))

The resin (acidolysis nature resin) which the dissolution rate to an alkali developer increases according to the operation of an acid which the resist constituent of this invention contains contains the repeat unit expressed with a general formula (1), and the repeat unit expressed with a general formula (2). It may be contained in resin with the separate repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a general formula (1), and a general formula (2), and may be contained in the same resin.

When the repeat unit expressed with the repeat unit and general formula (2) which are expressed with a general formula (1) is included in separate resin, let resin including the repeat unit expressed with resin (A1) and a general formula (2) in resin including the repeat unit expressed with a general formula (1) be resin (A2). Let the resin containing both be resin (A).

[0020]

[Formula 5]



[0021]

In a formula (1) and a formula (2),

R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

R2 expresses the methyl group which may have the substituent.

R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 2-10.

Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom.

[0022]

The methyl group of R2 may have the substituent.

Although the alkyl group of the carbon numbers 2-10 of R3 may be a straight chain mold, branch-type, or

annular any, a straight chain mold or branch-type are desirable. Moreover, you may have the substituent. As for R3, it is desirable that they are an ethyl group, a propyl group, or butyl.

[0023]

As a substituent which the methyl group of R2 and the alkyl group of the carbon numbers 2–10 of R3 may have, a halogen atom, a cyano group, an alkoxy group, the radical expressed with –COOR4 (R4 shows the straight chain of carbon numbers 1–10, branching, or an annular alkyl group) are raised.

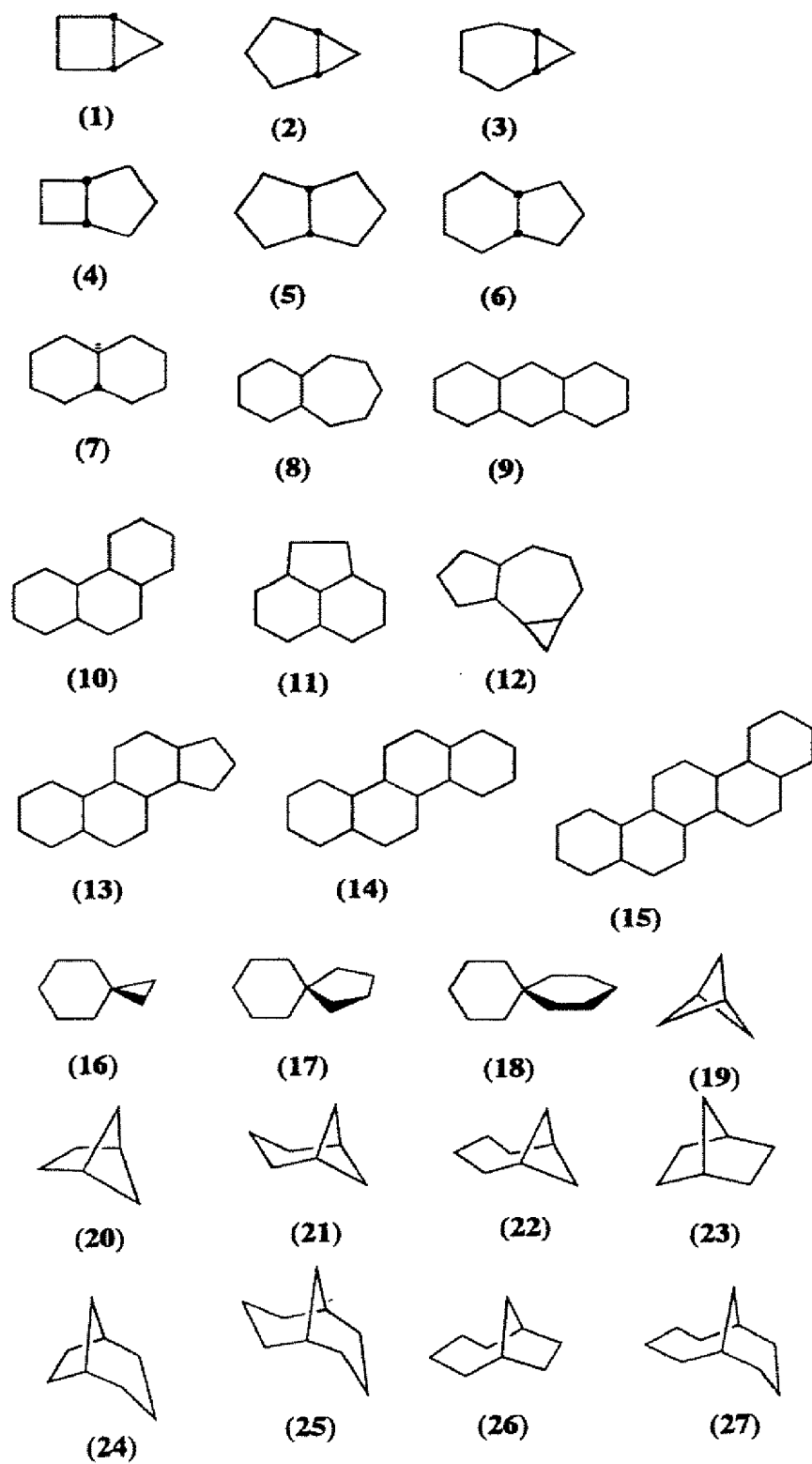
[0024]

As an alicyclic hydrocarbon radical which Z and a carbon atom form, a monocycle type or a polycyclic type is sufficient. Specifically, the radical which has with a carbon numbers of five or more mono-cyclo, bicyclo one, tricyclo one, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. The carbon number has 6–30 desirable pieces, and especially its 7–25 carbon numbers are desirable. These alicyclic hydrocarbon radicals may have the substituent.

Below, the example of structure of an alicyclic part is shown among alicyclic hydrocarbon radicals.

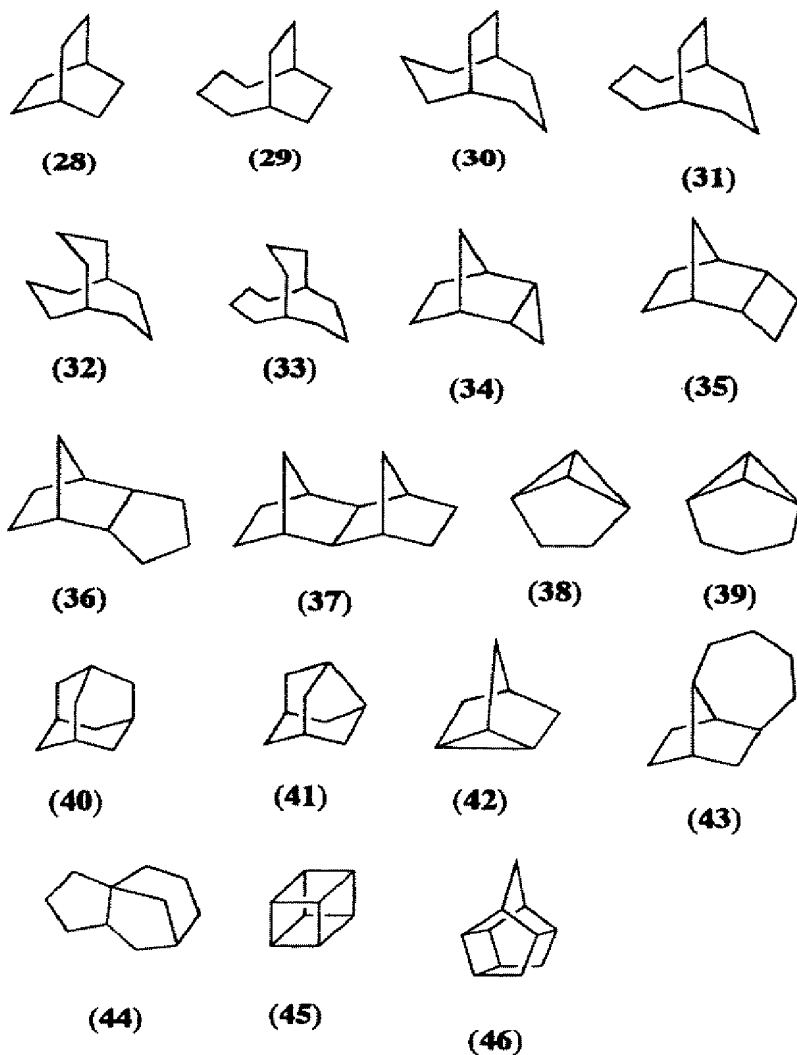
[0025]

[Formula 6]



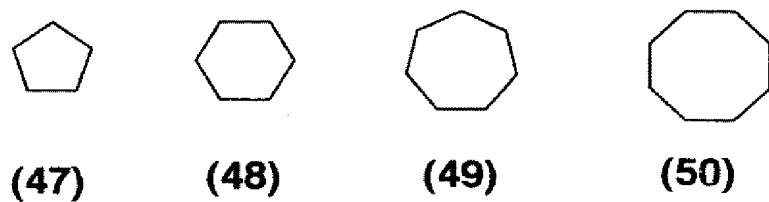
[0026]

[Formula 7]



[0027]

[Formula 8]



[0028]

In this invention, an adamantanyl radical, a NORUADA man chill radical, decalin residue, a tricyclo deca nil radical, a tetracyclo dodecanyl radical, a norbornyl radical, a cedrol radical, a cyclohexyl radical, a

cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo deca nil radical, and a cyclo dodecanyl radical can be mentioned as what has the above-mentioned desirable alicyclic part. They are an adamantyl radical, decalin residue, a norbornyl radical, a cedrol radical, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo deca nil radical, a cyclo dodecanyl radical, and a tricyclo deca nil radical more preferably.

[0029]

As a substituent of these alicyclic hydrocarbon radicals, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group are mentioned. The substituent chosen from the group which low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, become from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably as an alkyl group is expressed.

As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned.

As the above-mentioned alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned.

[0030]

Although the desirable example of the monomer which is equivalent to the repeat unit shown by the general formula (1) hereafter is shown, this invention is not limited to this.

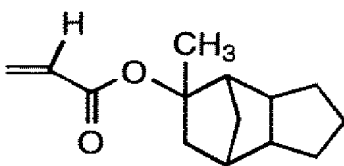
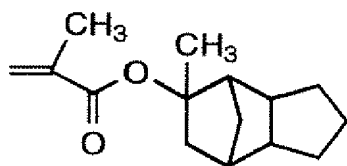
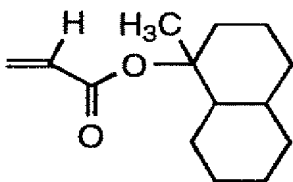
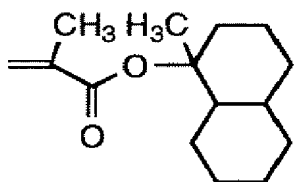
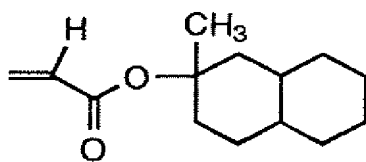
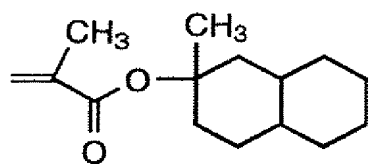
[0031]

[Formula 9]



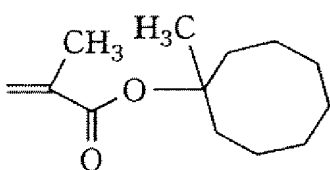
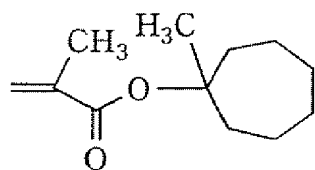
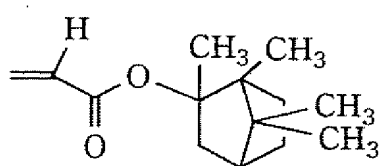
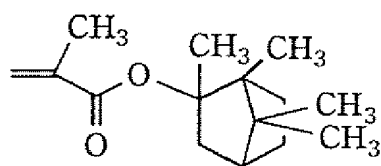
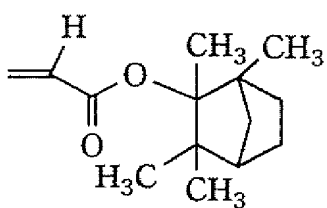
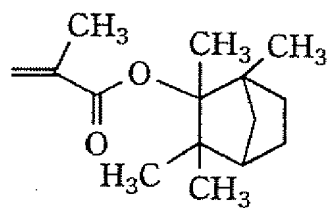
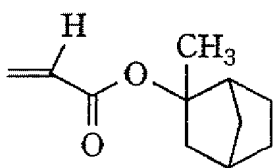
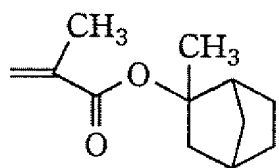
[0032]

[Formula 10]



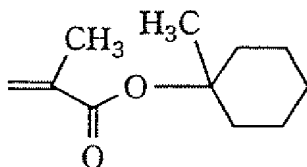
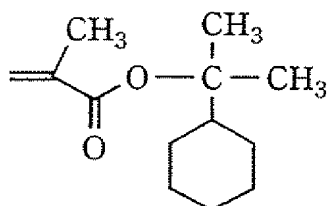
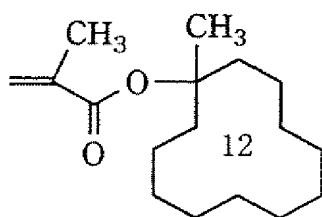
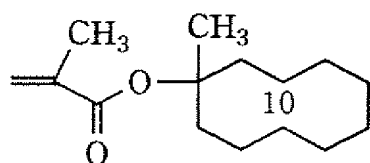
[0033]

[Formula 11]



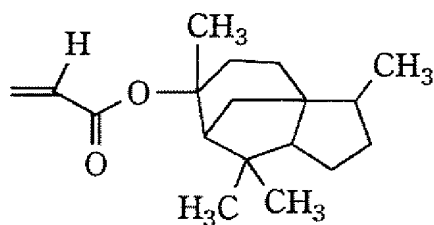
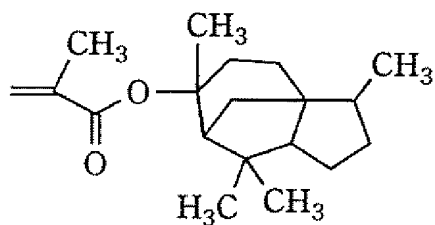
[0034]

[Formula 12]



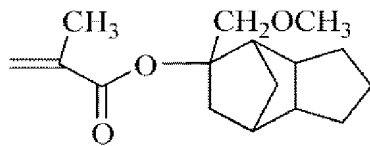
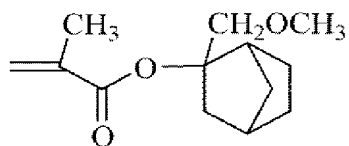
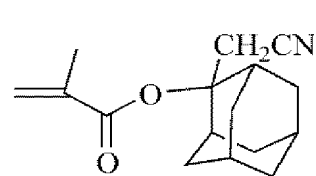
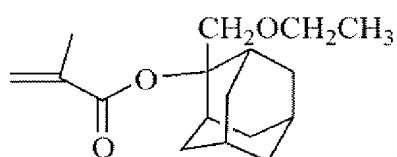
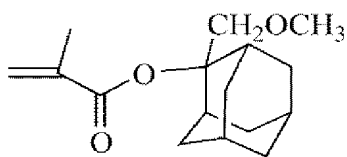
[0035]

[Formula 13]



[0036]

[Formula 14]



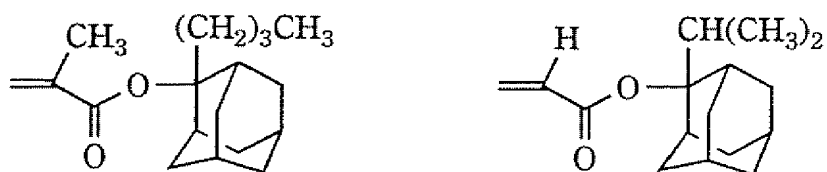
[0037]

Although the desirable example of the monomer which is equivalent to the repeat unit shown by the general

formula (2) hereafter is shown, this invention is not limited to this.

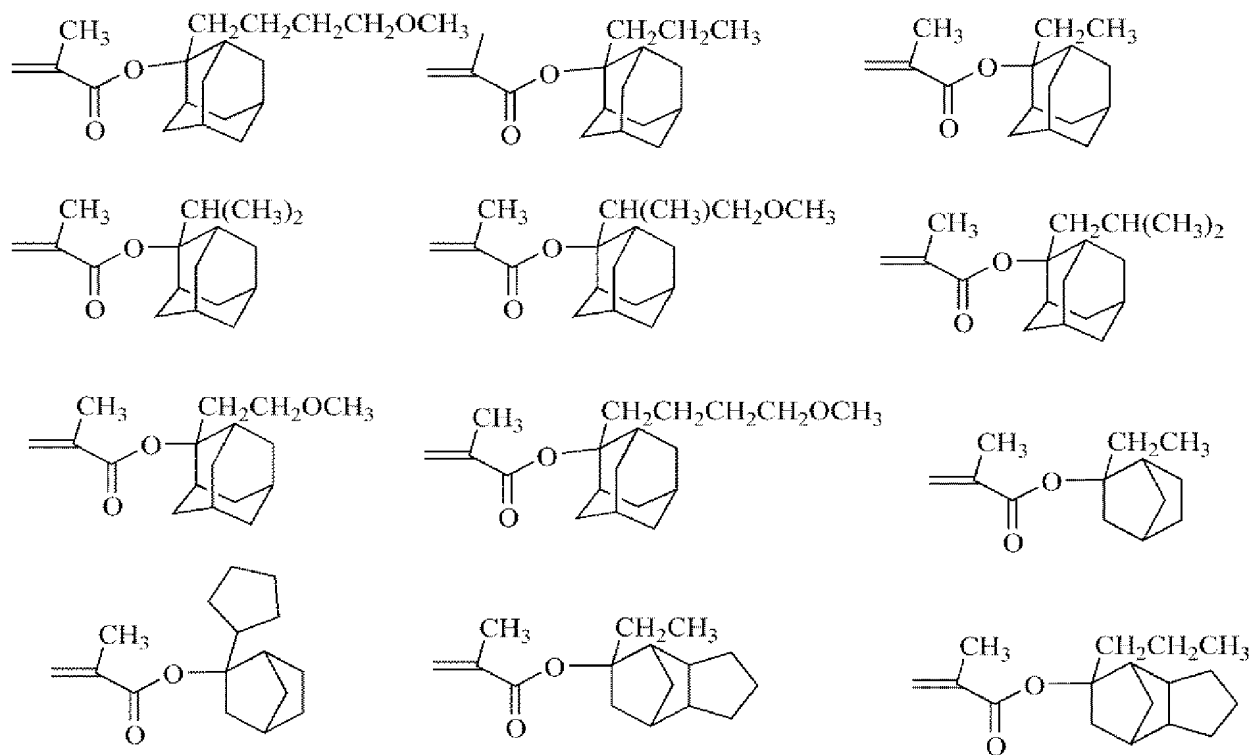
[0038]

[Formula 15]



[0039]

[Formula 16]



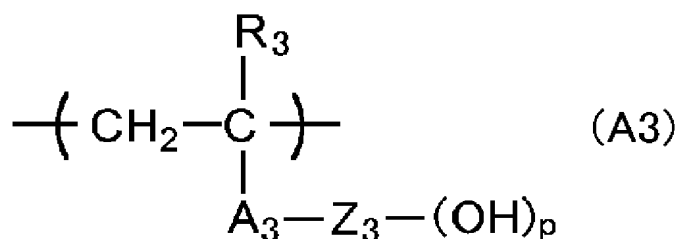
[0040]

The resin (A1) and resin (A2), or resin (A) of this invention can contain various repeat units besides the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1) and (2).

The repeat unit expressed with the following type (A3) is especially mentioned preferably among other repeat units which may be contained.

[0041]

[Formula 17]



[0042]

In a general formula (A3), R₃ expresses a hydrogen atom or a methyl group.

A₃ expresses single bond or a divalent connection radical.

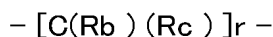
Z₃ expresses a p+ univalent alicyclic hydrocarbon radical.

p expresses the integer of 1–3.

That is, –Z₃–(OH)_p expresses the radical which p hydroxyl groups permuted by the alicyclic hydrocarbon radical.

[0043]

The combination of independent [which is chosen from the group which consists of an alkylene group, a permutation alkylene group, a ether group, a thioether radical, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide radical, a urethane group, or an urea radical as a divalent connection radical of A₃], or two radicals or more is expressed. The radical expressed with the following formula can be mentioned as an alkylene group in Above A.



The inside of a formula, Rb Rc A hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group are expressed, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–4) can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1–4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r expresses the integer of 1–10.

The alicyclic hydrocarbon radical of noting that a general formula (1) and Z in (2) constitute as an alicyclic hydrocarbon radical of Z₃ can be mentioned, and the same is said of a desirable radical.

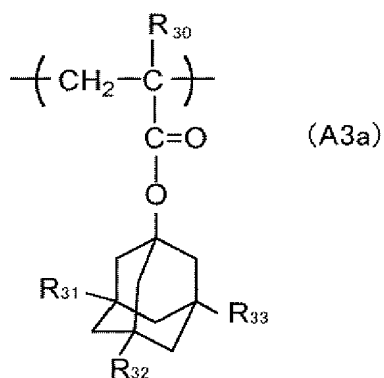
p hydroxyl groups may be permuted by any of the alicyclic hydrocarbon radical of Z₃ itself, and the substituent part which alicyclic hydrocarbon has.

[0044]

In addition, the repeat unit expressed with the following general formula (A3a) is desirable as a repeat unit expressed with a general formula (A3) with the point that a large exposure margin is obtained in the case of the Rhine pattern formation by undershirt exposure.

[0045]

[Formula 18]



[0046]

R30 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (A3a).

R31–R33 express a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an alkyl group independently respectively, however at least one expresses a hydroxyl group.

[0047]

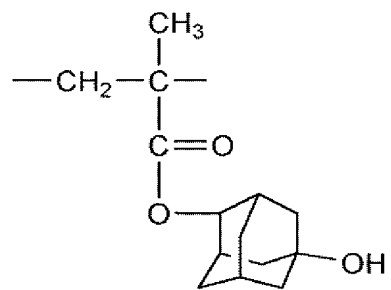
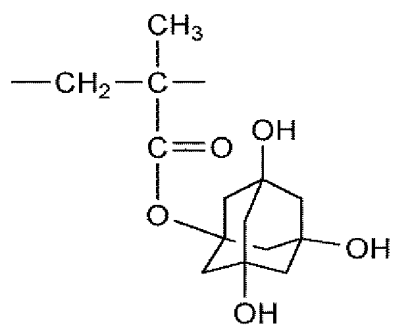
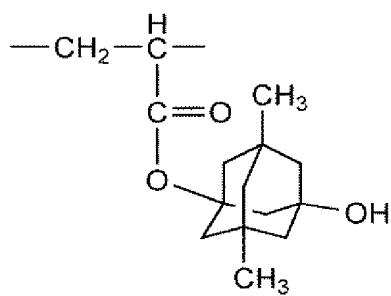
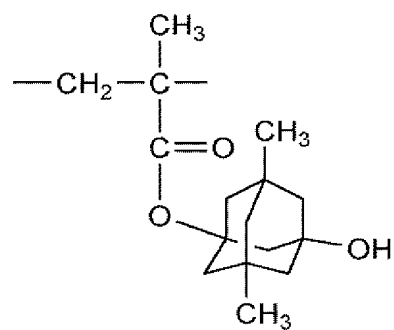
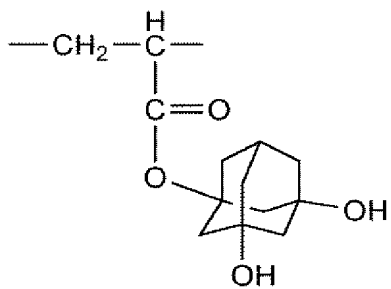
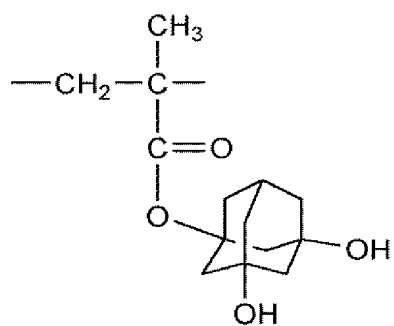
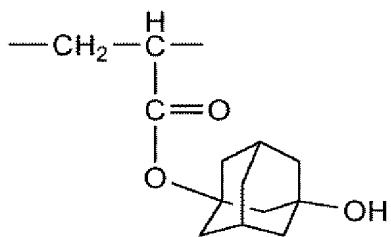
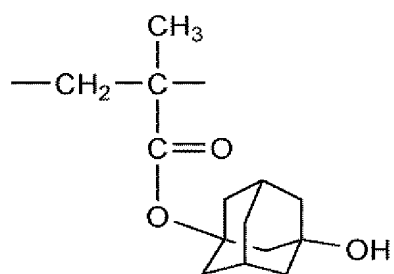
Moreover, in the repeat unit expressed with a general formula (A3a) with the point that a large exposure margin is obtained, it is still more desirable in the case of the hole pattern formation by undershirt exposure that two of R31–R33 are a hydroxyl group.

[0048]

Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (A3) below is given, it does not limit to these.

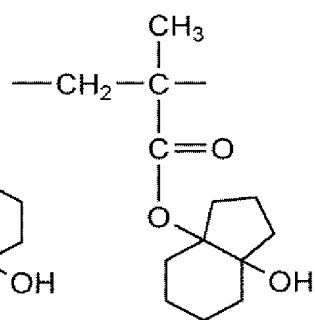
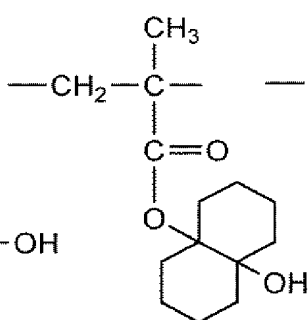
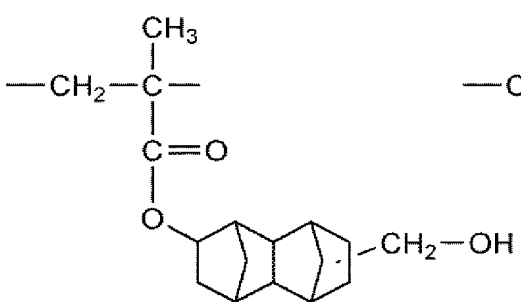
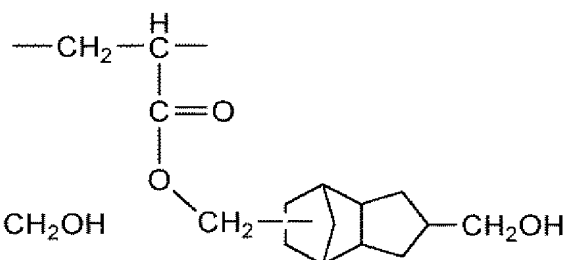
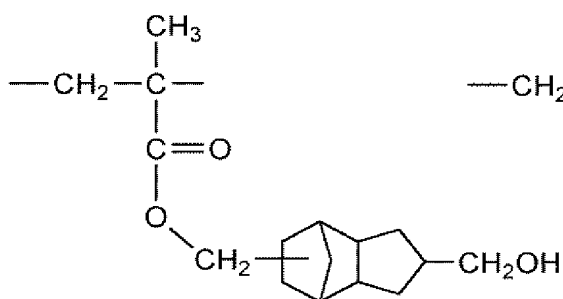
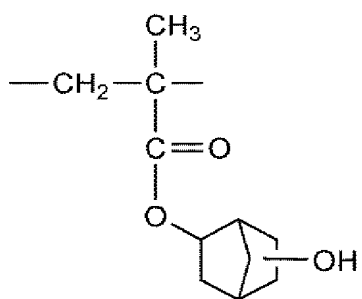
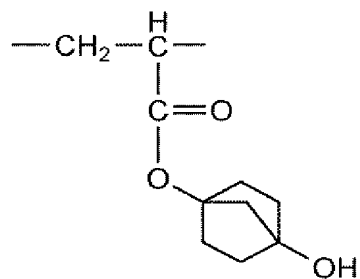
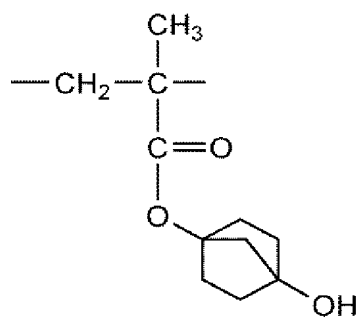
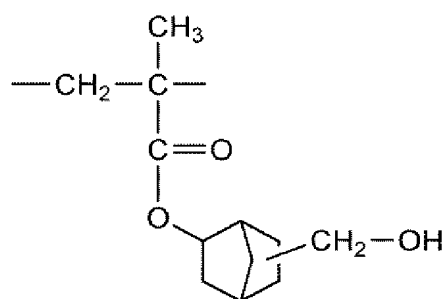
[0049]

[Formula 19]



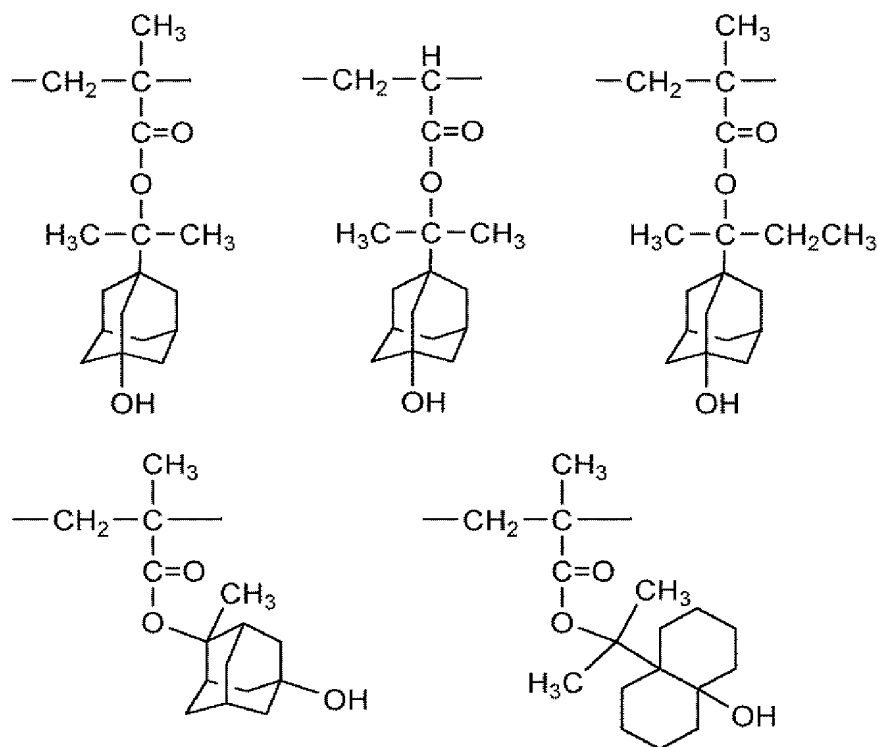
[0050]

[Formula 20]



[0051]

[Formula 21]



[0052]

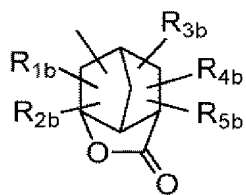
Moreover, as for the resin added by the constituent of this invention, it is desirable to contain the repeat unit which has alicycle lactone structure at the point which controls the hole deformation at the time of etching. As a repeat unit which has alicycle lactone structure, the repeat unit which has cyclohexane lactone, norbornane lactone, or adamantane lactone can be mentioned, for example.

[0053]

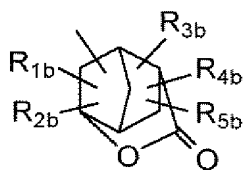
For example, as a repeat unit which has cyclohexane lactone, the repeat unit which has the radical expressed with the following general formula (VI) can be mentioned as the repeat unit which has the following general formula (V-1) and (V-2) the radical expressed, the repeat unit which has the following general formula (V-3) and (V-4) the radical expressed as a repeat unit which has norbornane lactone, and a repeat unit which has adamantane lactone.

[0054]

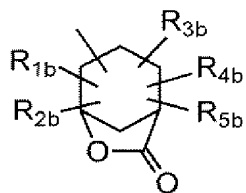
[Formula 22]



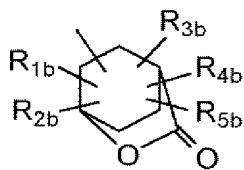
(V-1)



(V-2)



(V-3)



(V-4)

[0055]

In general formula (V-1) – (V-4), R1 b–R5b expresses the alkyl group, cycloalkyl radical, or alkenyl radical which may have the hydrogen atom and the substituent independently respectively. Two of R1 b–R5b may form a ring unitedly.

[0056]

In general formula (V-1) – (V-4), as an alkyl group in R1 b–R5b, the alkyl group of the shape of a straight chain and the letter of branching is mentioned, and you may have the substituent.

As an alkyl group of the shape of a straight chain, and the letter of branching, the shape of a straight chain of 1–12 carbon numbers and the letter alkyl group of branching are desirable, are the shape of a straight chain of 1–10 carbon numbers, and a letter alkyl group of branching more preferably, and are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group still more preferably

[0057]

As a cycloalkyl radical in R1 b–R5b, the thing of 3–8 carbon numbers, such as a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, and a cyclo octyl radical, is desirable.

As an alkenyl radical in R1 b–R5b, the thing of 2–6 carbon numbers, such as a vinyl group, a propenyl radical, a butenyl group, and a hexenyl radical, is desirable.

Moreover, as a ring which two of R1 b–R5b combine and form, three to 8 membered–rings, such as a cyclopropane ring, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, and a cyclooctane ring, are mentioned.

In addition, R1 b–R5b in general formula (V-1) – (V-4) may be connected with any of the carbon atom which constitutes the annular frame.

[0058]

Moreover, as a desirable substituent which the above–mentioned alkyl group, a cycloalkyl radical, and an

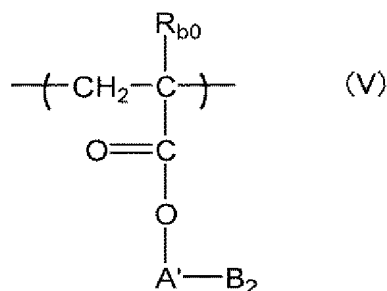
alkenyl radical may have, the alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), the acyl group of carbon numbers 2–5, the acyloxy radical of carbon numbers 2–5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2–5, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0059]

As a repeat unit which has the radical expressed with general formula (V-1) – (V-4), the repeat unit expressed with the following general formula (V) can be mentioned.

[0060]

[Formula 23]



[0061]

R_{b0} expresses the permutation or the unsubstituted alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1–4 among a general formula (V). What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R_{1b} in said general formula (V-1) – (V-4) may have as a desirable substituent which the alkyl group of R_{b0} may have is mentioned.

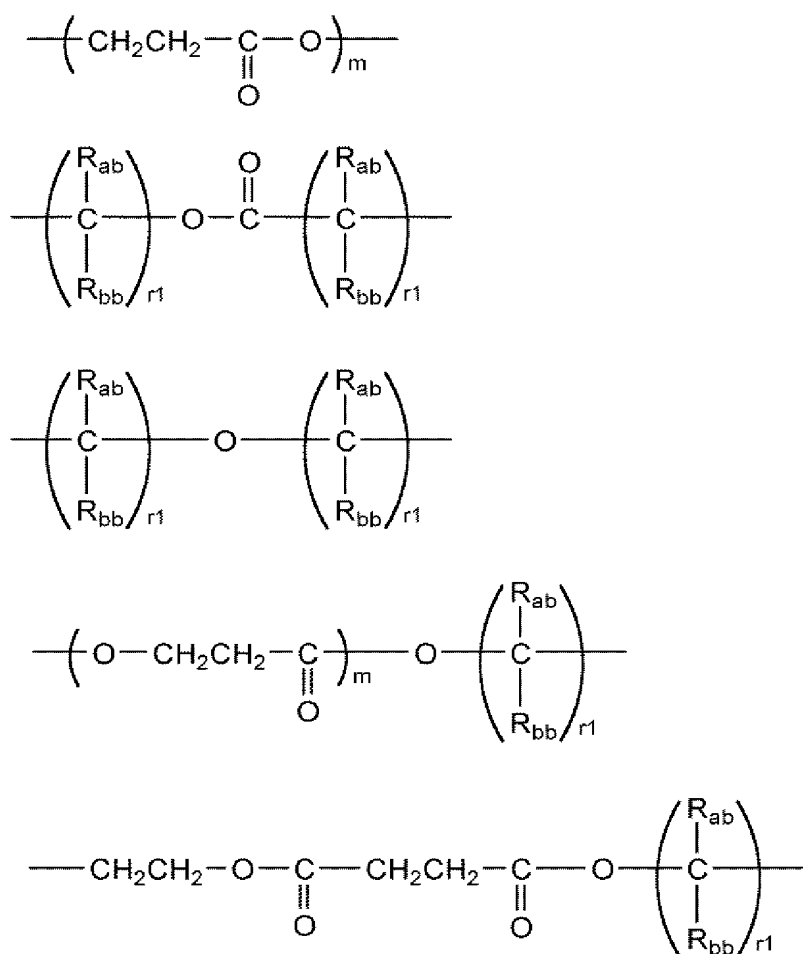
As a halogen atom of R_{b0}, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. R_{b0} has a desirable hydrogen atom.

A' expresses single bond, a ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent radical that combined these.

B₂ expresses the radical shown by either the general formula (V-1) – (V-4) inside. In A', the thing of the following type is mentioned as a this ***** divalent radical, for example.

[0062]

[Formula 24]



[0063]

In the above-mentioned formula, Rab and Rbb express a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, the alkoxy group of a hydroxyl group, a halogen atom, and carbon numbers 1-4 can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

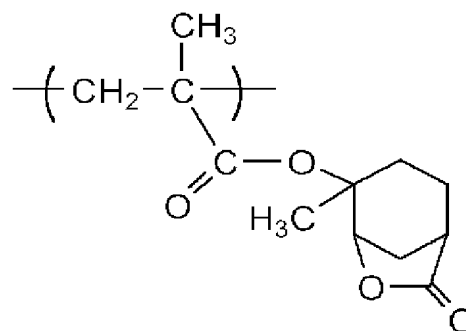
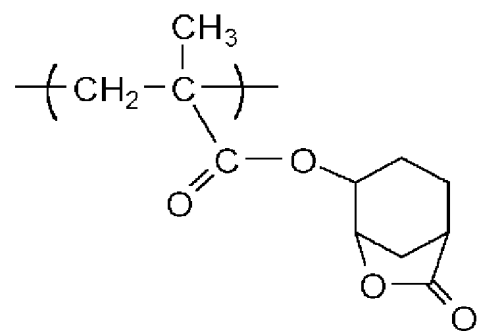
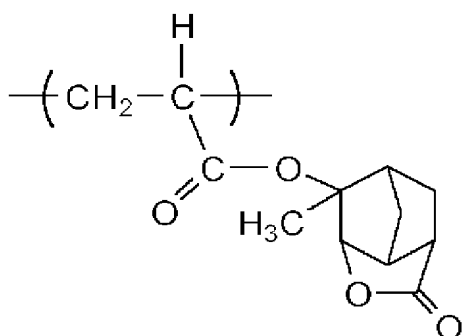
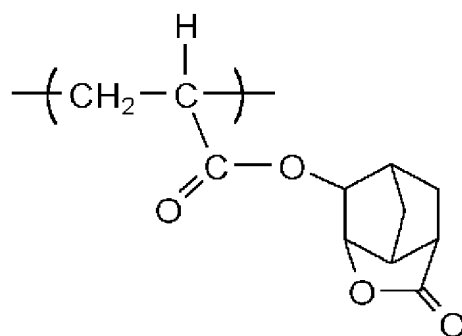
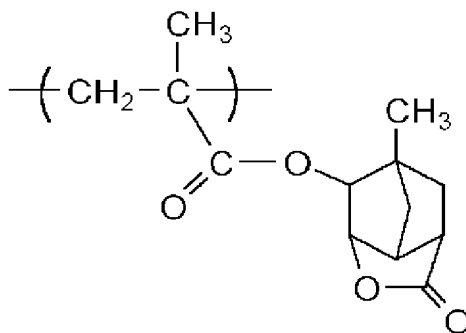
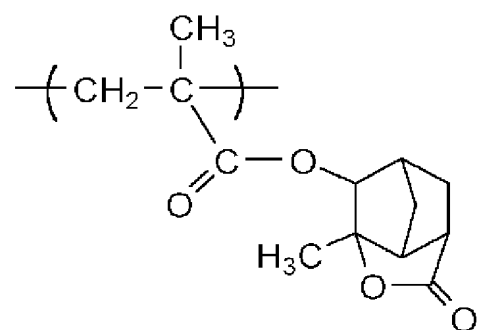
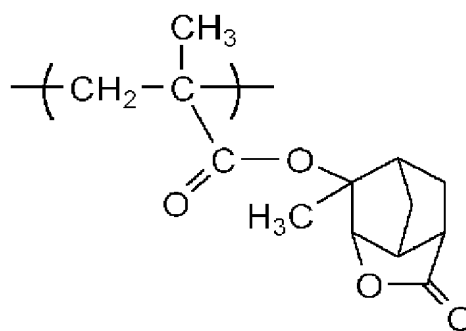
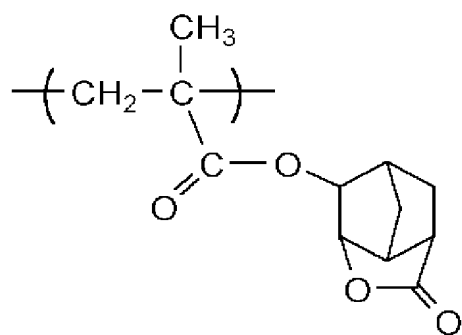
r1 — the integer of 1-10 — the integer of 1-4 is expressed preferably. m — the integer of 1-3 — 1 or 2 is expressed preferably.

[0064]

Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (V) below is given, the contents of this invention are not limited to these.

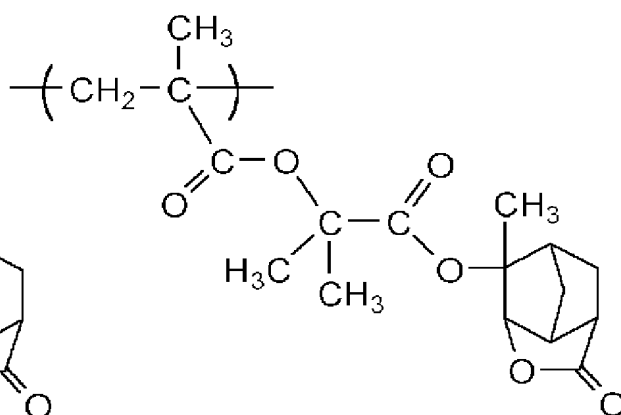
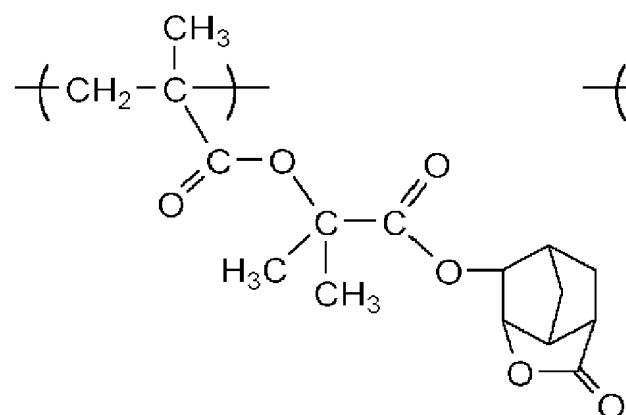
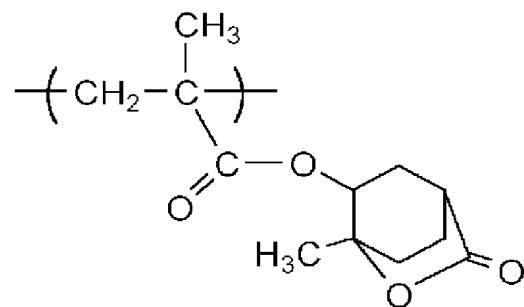
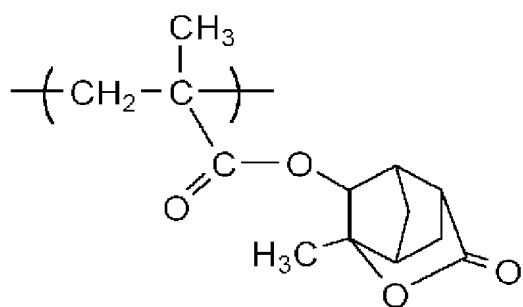
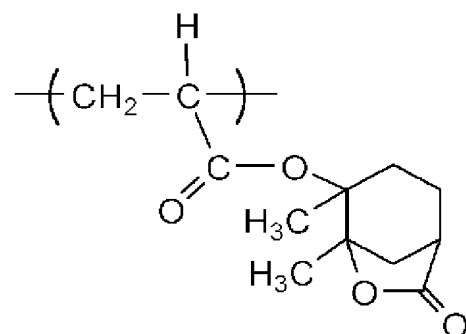
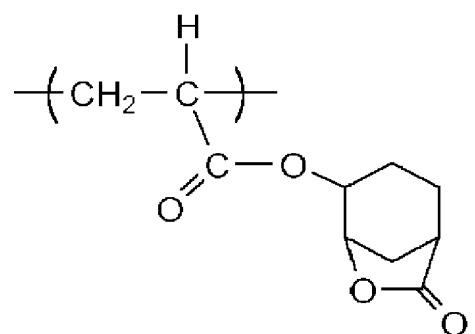
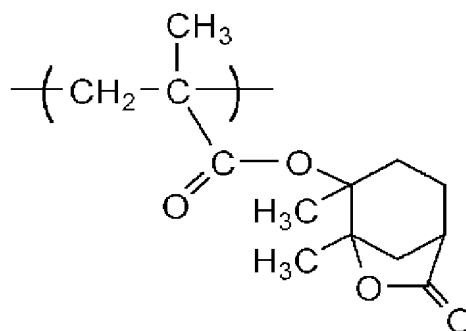
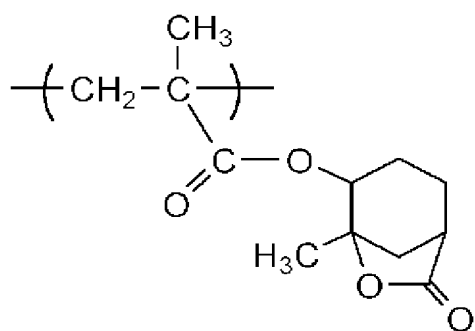
[0065]

[Formula 25]



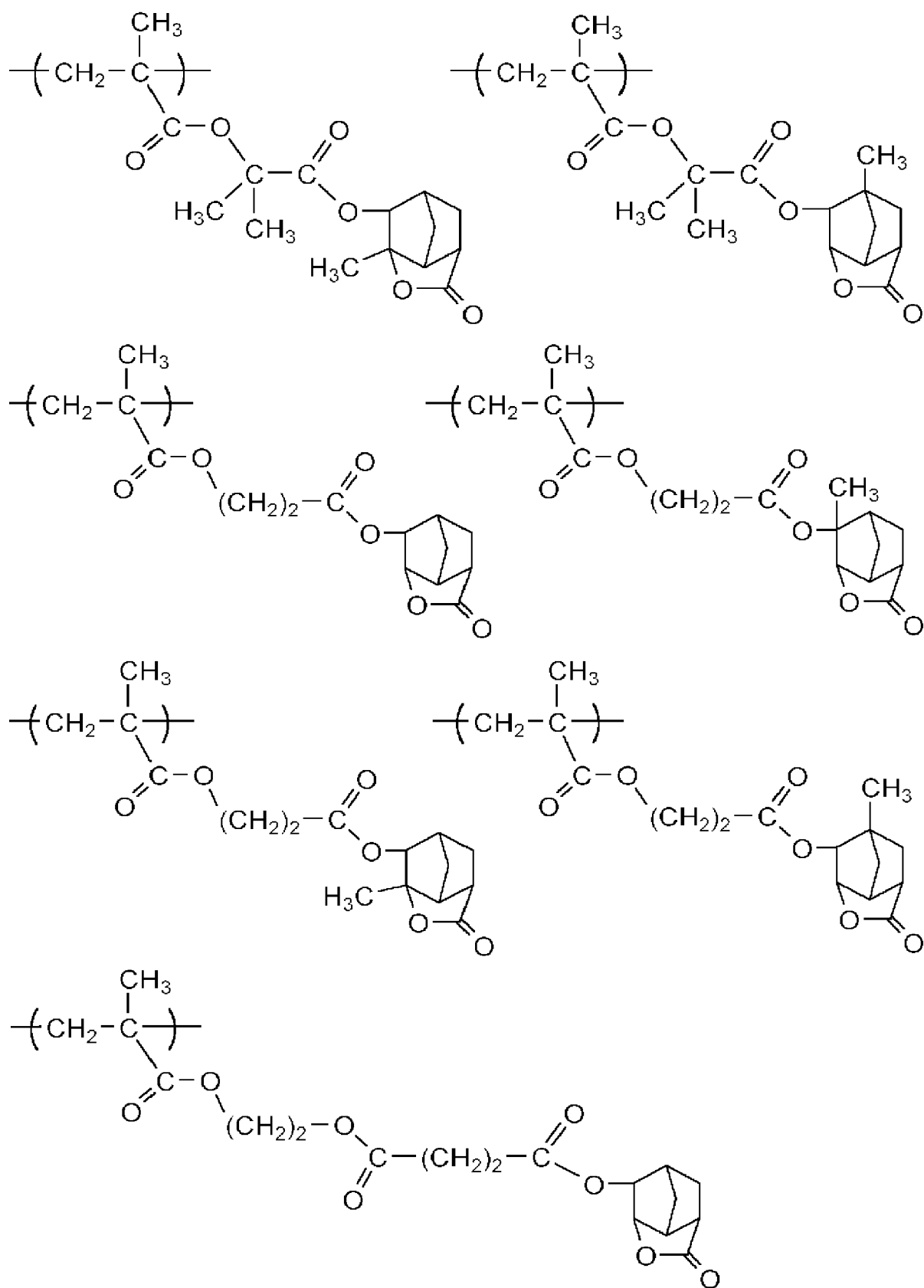
[0066]

[Formula 26]



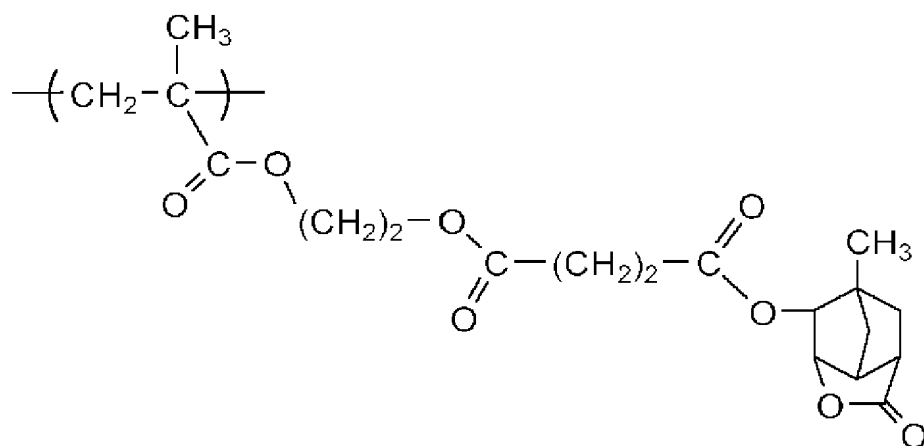
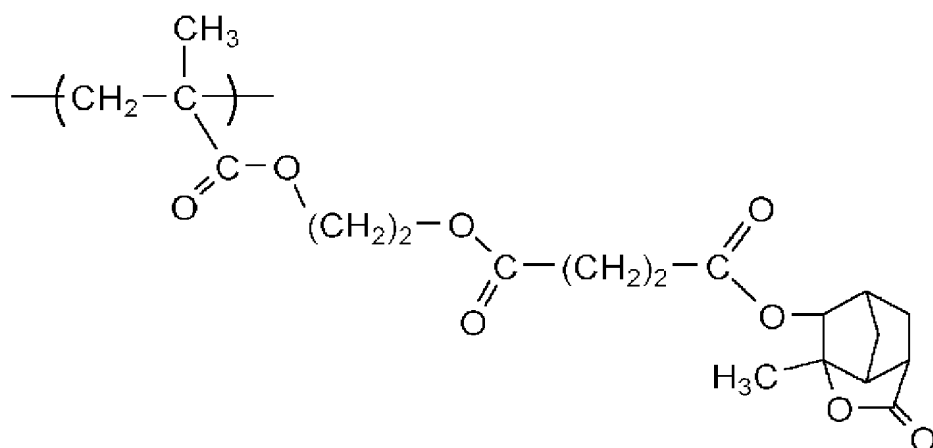
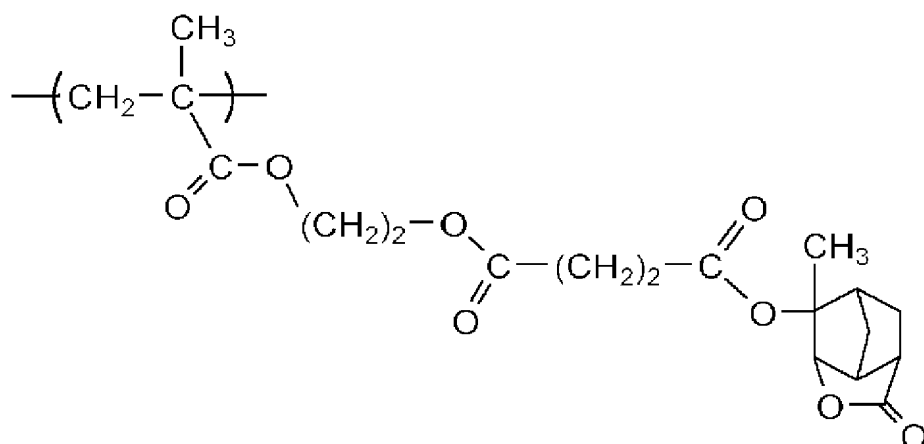
[0067]

[Formula 27]



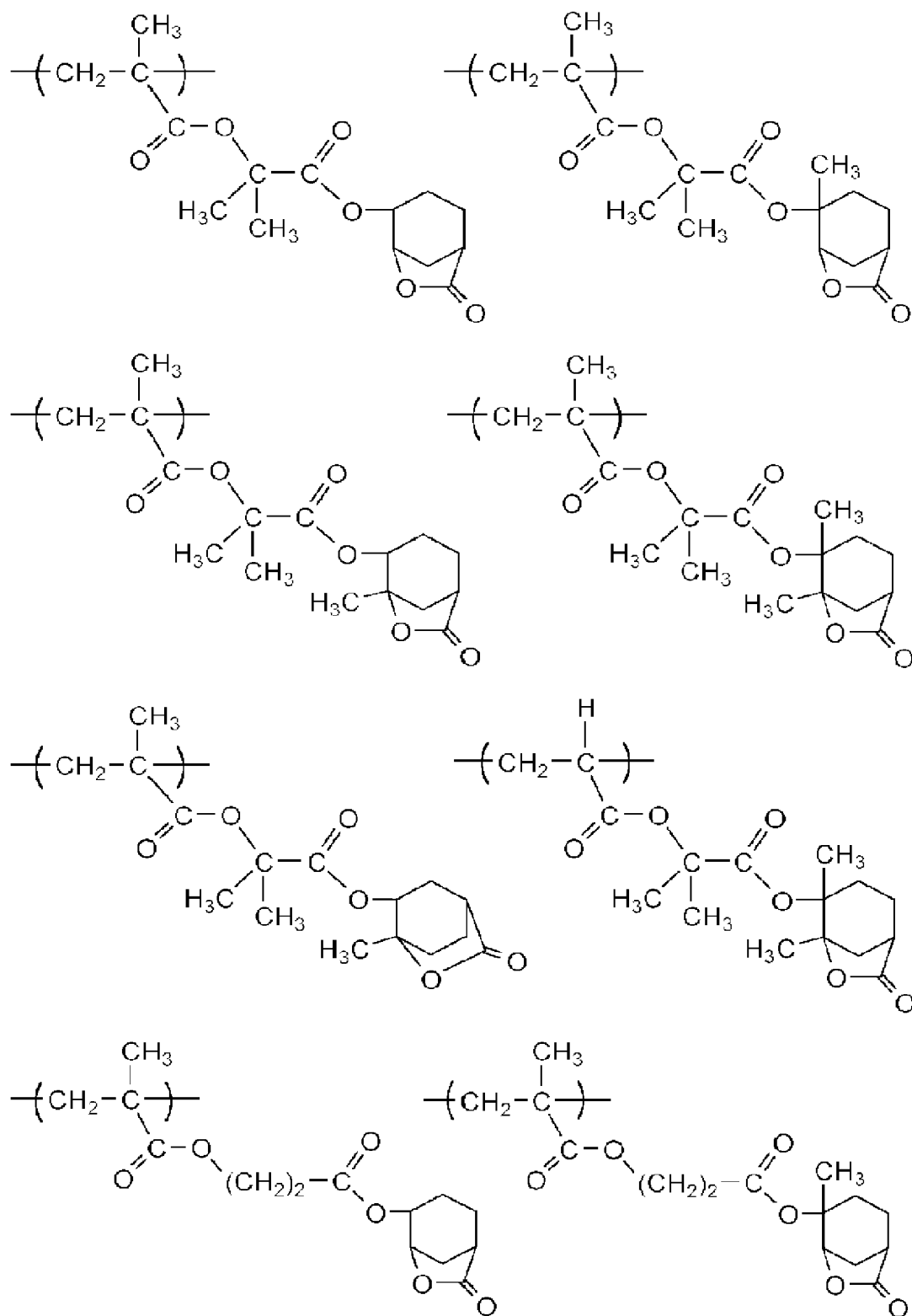
[0068]

[Formula 28]



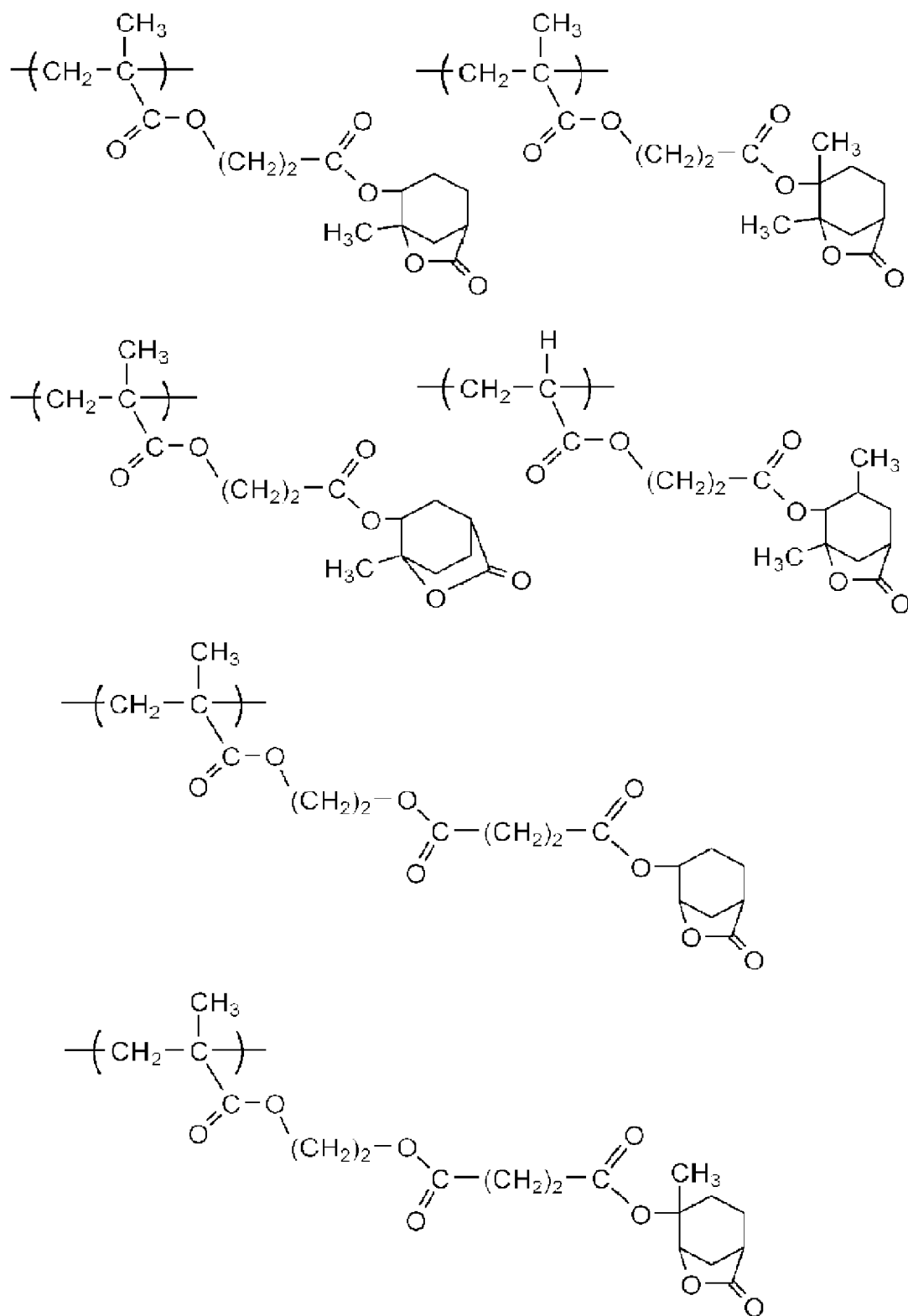
[0069]

[Formula 29]



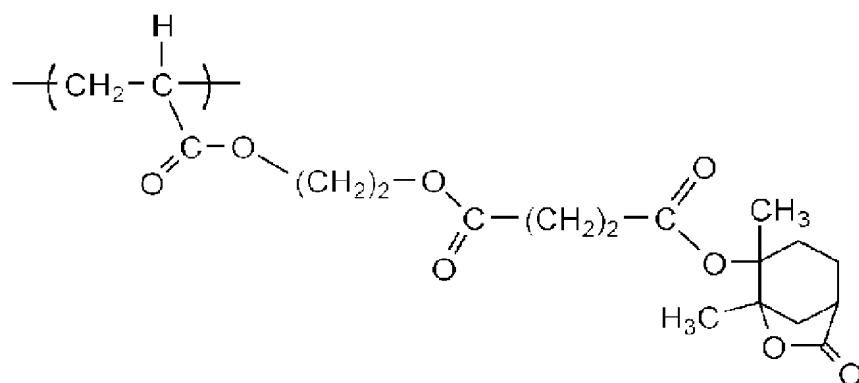
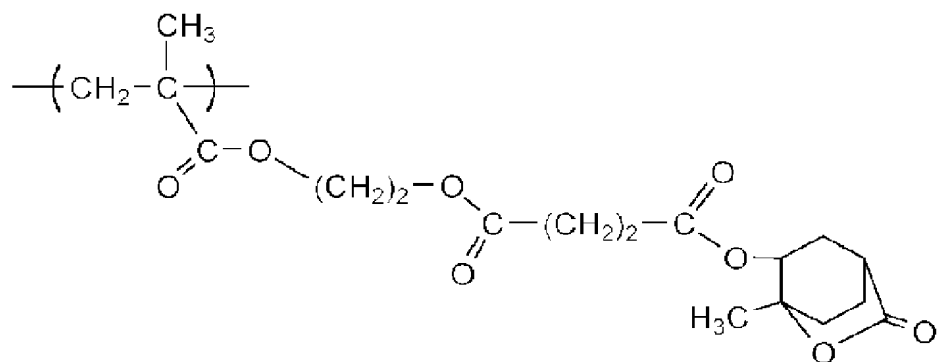
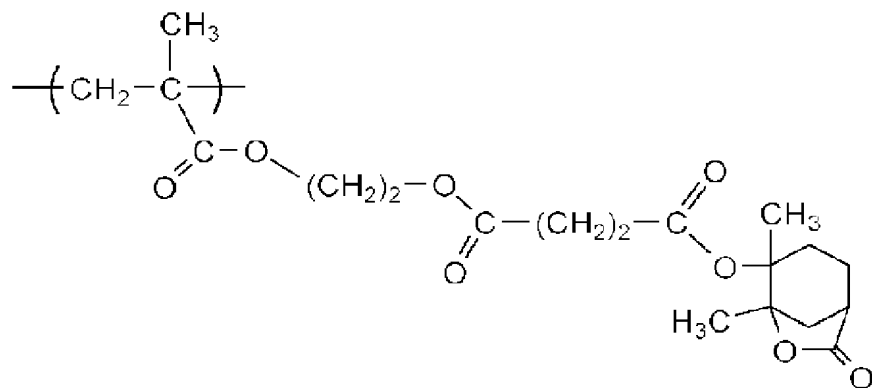
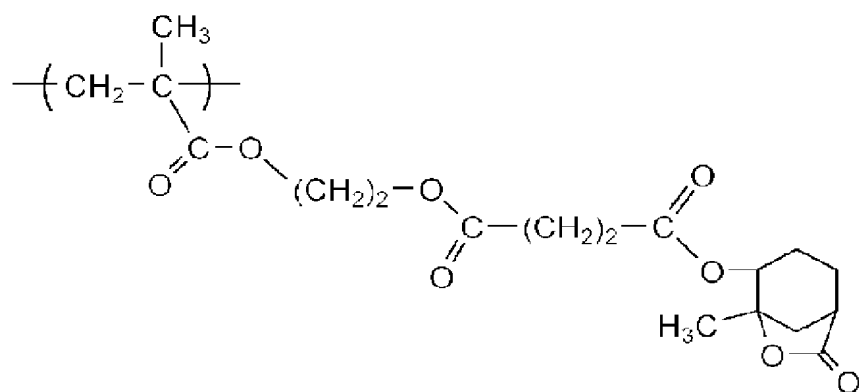
[0070]

[Formula 30]



[0071]

[Formula 31]



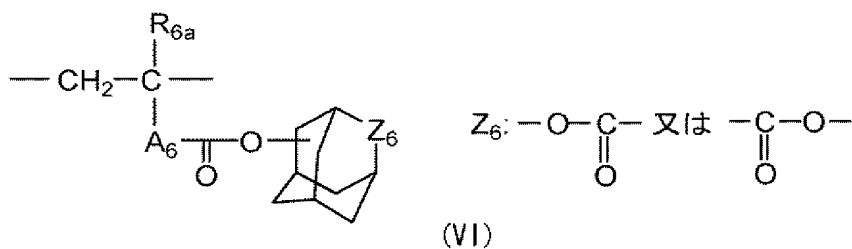
[0072]

As a repeat unit which has adamantane lactone, the repeat unit expressed with the following general formula

(VI) can be mentioned.

[0073]

[Formula 32]



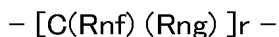
[0074]

In a general formula (VI), A6 expresses the combination of independent [which is chosen from the group which consists of single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, a ether group, a thioether radical, a carbonyl group, and an ester group], or two radicals or more.

R6a expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, a cyano group, or a halogen atom.

[0075]

In a general formula (VI), the radical expressed with the following type can be mentioned as an alkylene group of A6.



R_{nf} and R_{ng} express a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the above-mentioned formula, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r is the integer of 1-10.

[0076]

In a general formula (VI), as a cyclo alkylene group of A6, ten things are mentioned from a carbon number 3, and a cyclo pentene radical, a cyclo hexylene radical, a cyclo octylene radical, etc. can be mentioned.

[0077]

The owner pons type alicyclic ring containing Z6 may have the substituent. As a substituent, a halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), an alkoxy carbonyl group (preferably carbon numbers 1-5), an acyl group (for example, a formyl group, benzoyl), an acyloxy radical (for example, propyl carbonyloxy group, a benzoyloxy radical), an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), a carboxyl group, a hydroxyl group, and an alkyl sulfonyl sulfamoyl group (-CONHSO₂CH₃ grade) are mentioned, for example. In addition,

the alkyl group as a substituent may be further permuted by the hydroxyl group, the halogen atom, the alkoxy group (preferably carbon numbers 1–4), etc.

[0078]

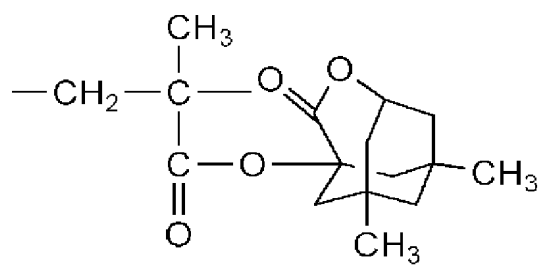
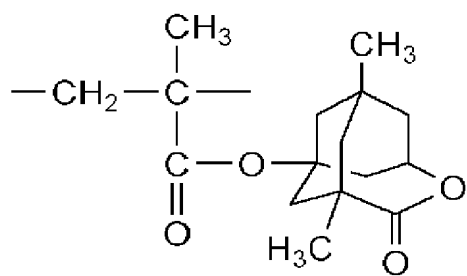
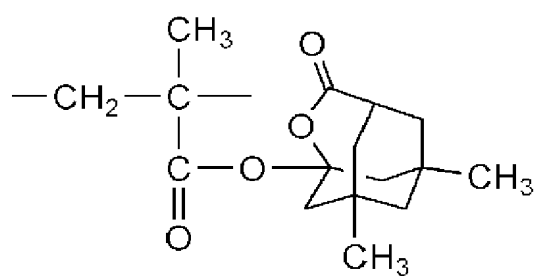
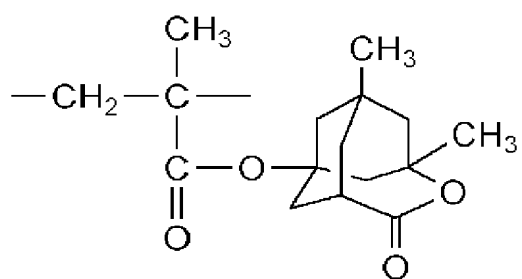
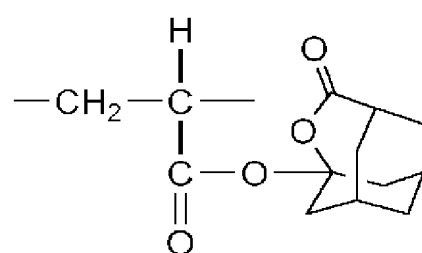
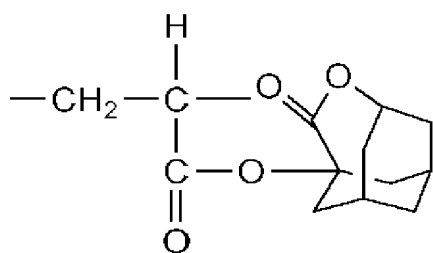
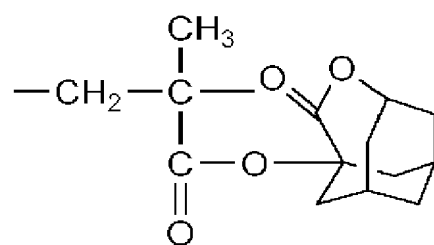
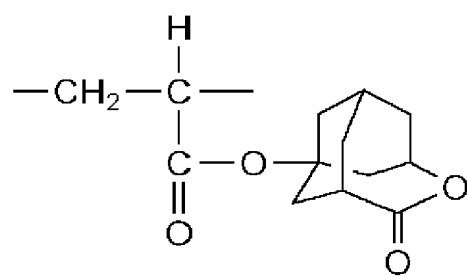
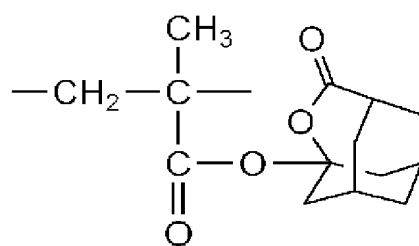
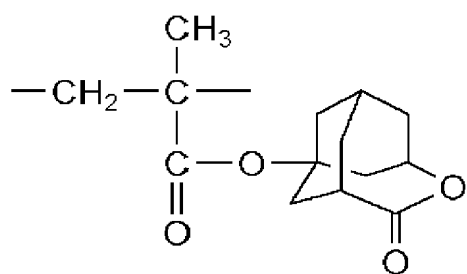
In a general formula (VI), the oxygen atom of the ester group combined with A6 may be combined in which location of the carbon atom which constitutes the owner pons type alicyclic ring structure containing Z6.

[0079]

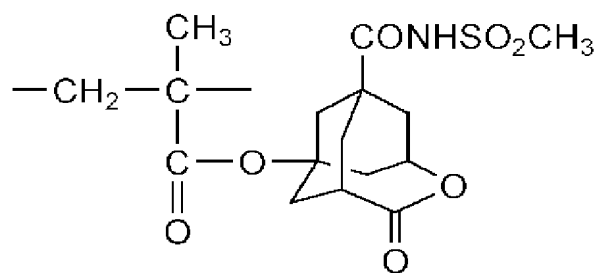
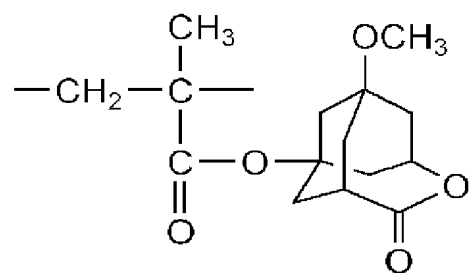
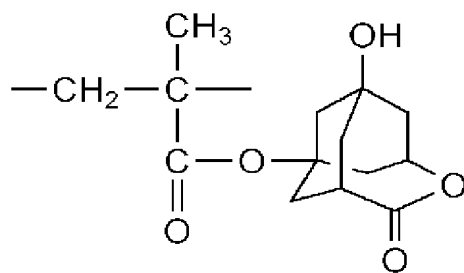
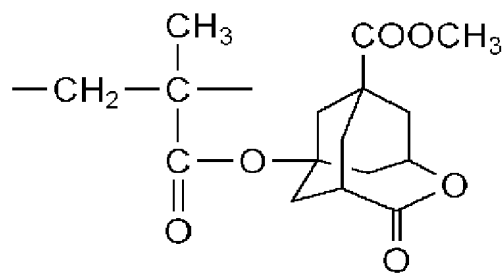
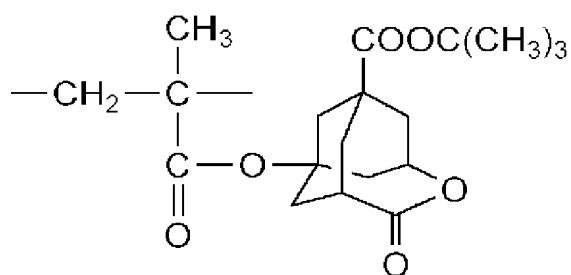
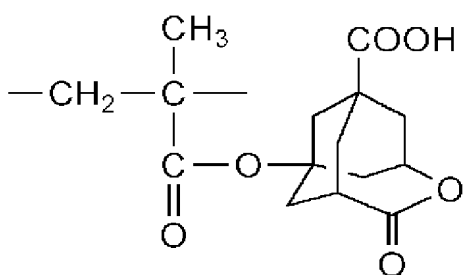
Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (VI) below is given, it is not limited to these.

[0080]

[Formula 33]



[Formula 34]

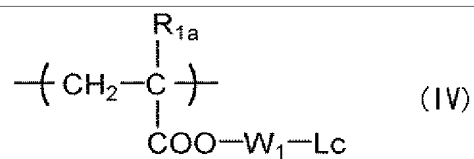


[0082]

The resin of this invention can contain the repeat unit which has the lactone structure further expressed with the following general formula (IV).

[0083]

[Formula 35]



[0084]

R1a expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (IV).

W1 expresses the combination of independent [which is chosen from the group which consists of single bond, an alkylene group, a ether group, a thioether radical, a carbonyl group, and an ester group], or two radicals or more.

Ra1, Rb1, Rc1, Rd1, and Re1 express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–4 independently respectively. m and n express the integer of 0–3 independently respectively, and m+n is six or less [2 or more].

[0085]

As an alkyl group of the carbon numbers 1–4 of Ra1–Re1, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, etc. can be mentioned.

[0086]

In a general formula (IV), the radical expressed with the following type can be mentioned as an alkylene group of W1.

– [C (Rf) and (Rg)] r1 –

Rf and Rg express a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the above-mentioned formula, and even if both are the same, they may differ.

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned.

As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1–4, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r1 is the integer of 1–10.

[0087]

As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a carboxyl group, an acyloxy radical, a cyano group, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a permutation alkoxy group, an acetyl amide group, an alkoxy carbonyl group, and an acyl group are mentioned.

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, a cyclo propyl group, cyclo butyl, and a cyclopentyl group, can be mentioned here.

As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. An alkoxy group etc. can be mentioned as a substituent of a permutation alkoxy group. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1–4, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. An acetoxy radical etc. is mentioned as an acyloxy radical. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

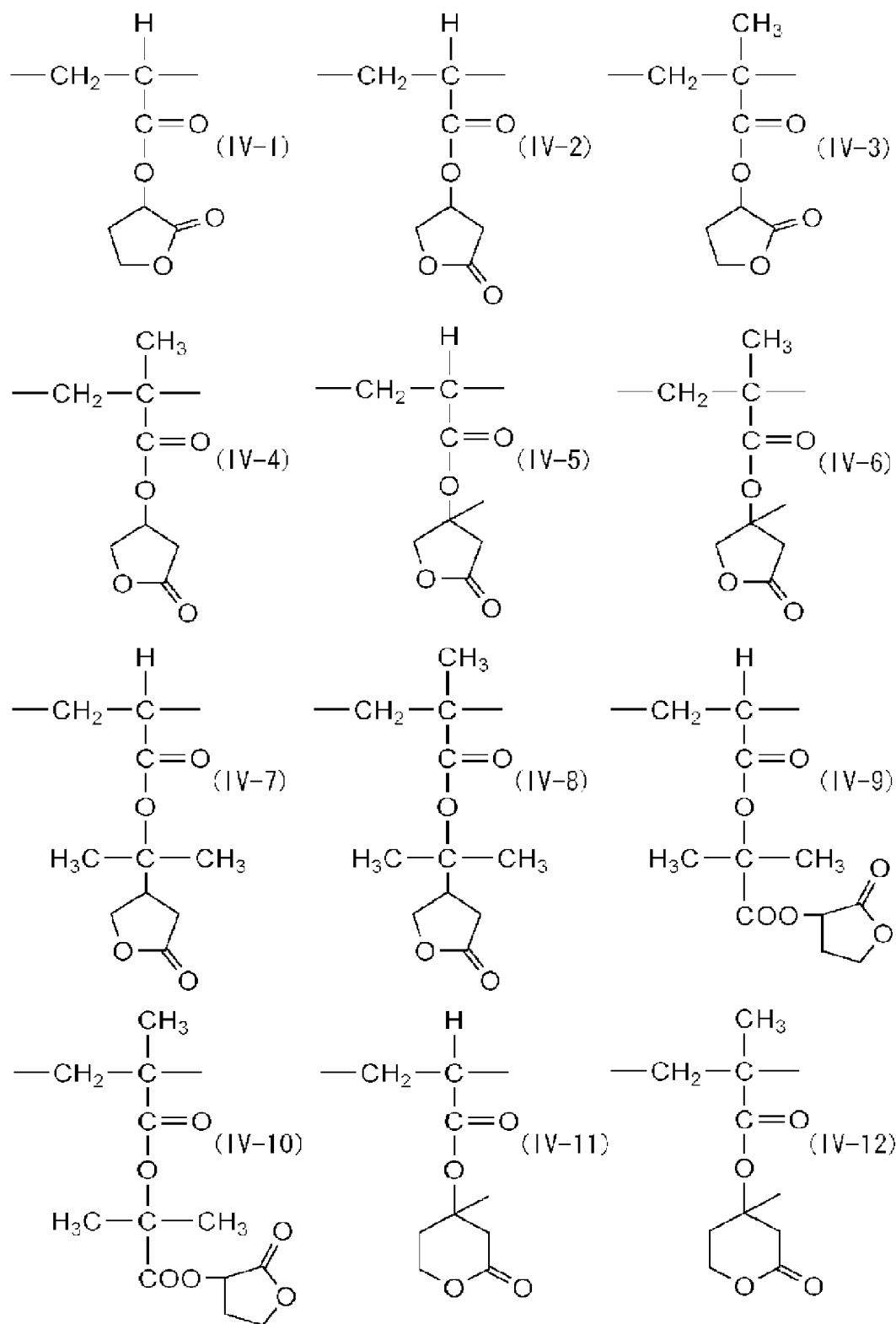
[0088]

Although the example of the monomer which is equivalent to the repeat unit shown by the general formula

(IV) hereafter is shown, it is not limited to these.

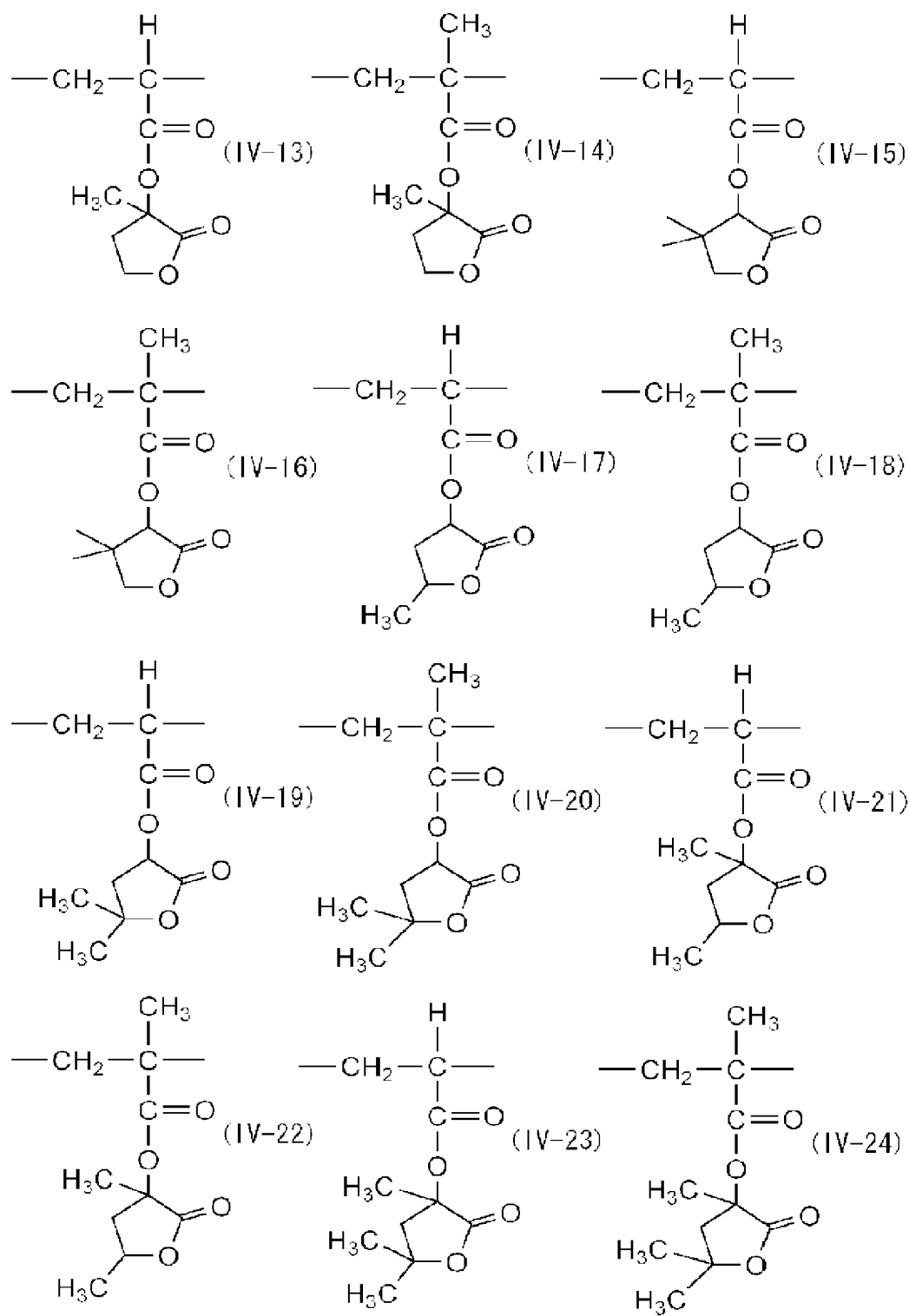
[0089]

[Formula 36]



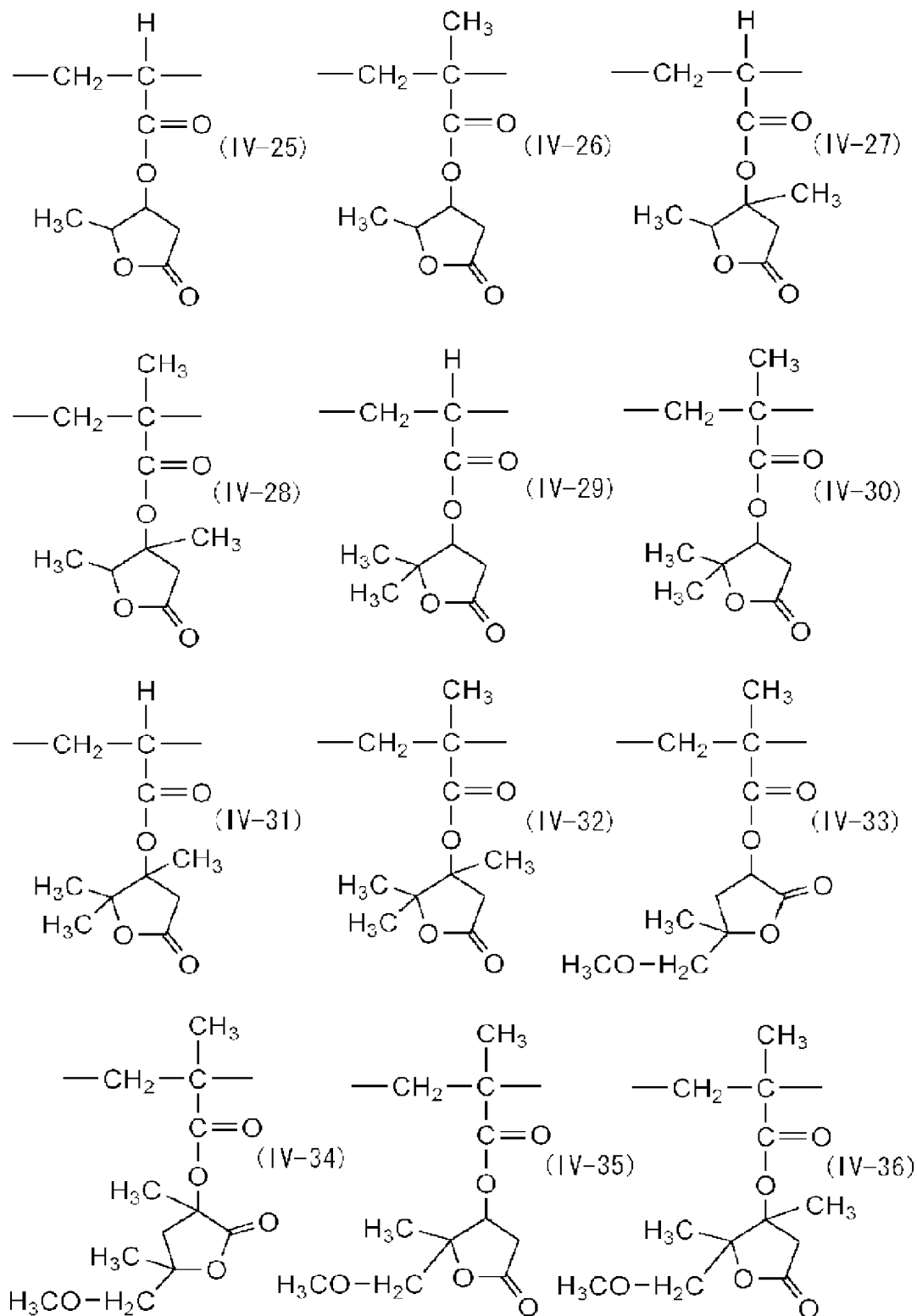
[0090]

[Formula 37]



[0091]

[Formula 38]



[0092]

In the example of the above-mentioned general formula (IV), - (IV-36) is desirable from the point that an

exposure margin becomes fitness more (IV-17).

[0093]

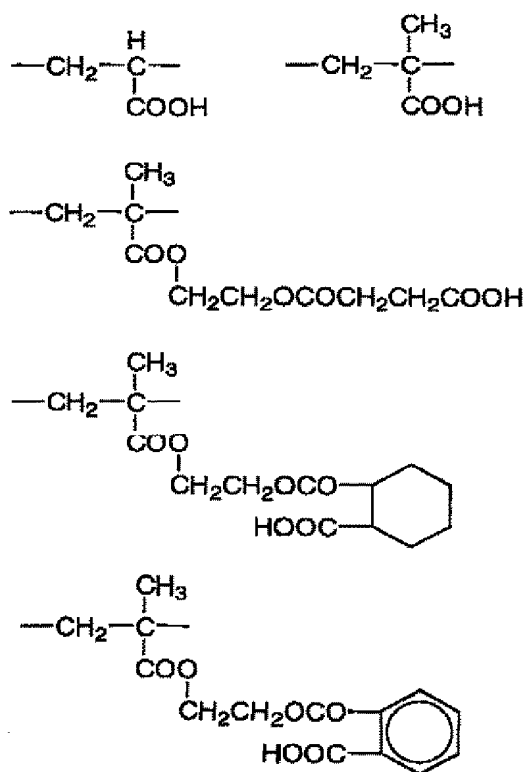
Moreover, as for the resin (A1) and resin (A2), or resin (A) of this invention, it is desirable that a carboxyl group is included. The carboxyl group may be contained in the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1) and (2), and may be contained per other repeats.

[0094]

Although the example of the repeat unit containing a carboxyl group is shown, this invention is not limited to this.

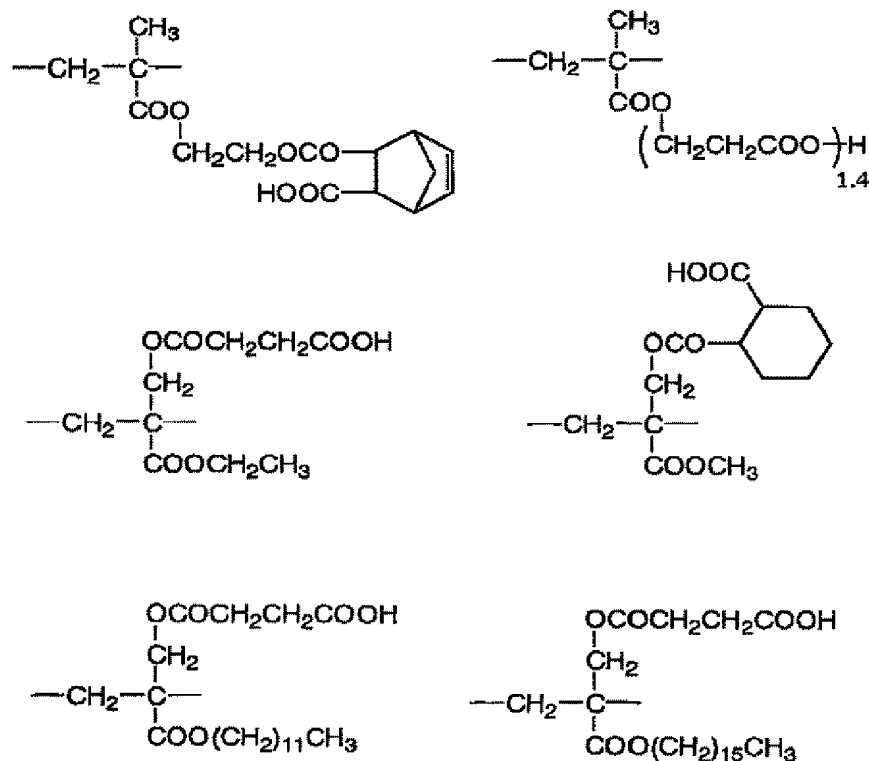
[0095]

[Formula 39]



[0096]

[Formula 40]



[0097]

Although the repeat structural unit equivalent to the following monomer can be mentioned as a repeat unit of further others which the resin of this invention may include, it is not limited to these.

the engine performance required of acidolysis nature resin by this — especially

- (1) Solubility over a spreading solvent,
- (2) Film production nature (glass transition point),
- (3) Alkali development property,
- (4) ***** (relative-degree-of-intimacy aquosity, alkali fusibility radical selection),
- (5) Adhesion to the substrate of an unexposed part,
- (6) Dry etching resistance,

Fine tuning of ** is attained.

The compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from for example, acrylic ester, methacrylic ester, acrylamides, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl ester as such a monomer can be mentioned.

[0098]

Specifically, the following monomers can be mentioned.

Acrylic ester (the carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 1–10 preferably) :

A methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, acrylic-acid amyl, Acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, Acrylic-acid-t-octyl, chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl

acrylate, 2 and 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, Trimethylol propane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc.

[0099]

Methacrylic ester (the carbon number of an alkyl group is alkylmetaacrylate of 1-10 preferably) :

Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Isopropyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, Octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2, and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, Trimethylol propane mono-methacrylate, pentaerythritol mono-methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc.

[0100]

Acrylamides :

Acrylamide, N-alkyl acrylamide (carbon numbers 1-10 as an alkyl group) for example, there are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, a hydroxyethyl radical, etc. N and N-dialkyl acrylamide (carbon numbers 1-10 as an alkyl group) For example, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc. with a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc.

[0101]

Methacrylamide :

Methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as alkyl group, there are thing of carbon numbers 1-10, for example, methyl group, ethyl group, t-butyl, ethylhexyl radical, hydroxyethyl radical, cyclohexyl radical, etc.), N, and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group), N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, etc.

[0102]

Allyl compound :

Allyl ester, allyloxy ethanol (for example, an acetic-acid allyl compound, allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearic acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), etc.

[0103]

Vinyl ether :

alkyl vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether and octyl vinyl ether —) DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, methoxy ethyl vinyl ether, Ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, the 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, hydroxyethyl vinyl ether, Diethylene-glycol vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc.

[0104]

Vinyl ester :

Vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, vinyl caproate, vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, etc. Itaconic-acid

dialkyls; dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc. The dialkyl ester or monoalkyl ester of boletic acid; dibutylfumarate etc.

[0105]

In addition, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc.

[0106]

In addition, copolymerization may be carried out as long as it is the unsaturated compound of the monomer which corresponds per [above-mentioned] various repeats, and copolymerizable addition polymerization nature.

[0107]

In resin (A1) and resin (A2), or resin (A), further, the content mole ratio of each repeat unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of a resist, standard developer fitness and substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the general requirement of a resist, thermal resistance, sensibility, etc.

[0108]

Inside of resin (A1),

the content of the repeat unit expressed with a general formula (1) -- all the inside of a repeat unit -- usually -- 30 - 70-mol % -- it is -- more -- desirable -- 35 - 65-mol % -- it is 38 - 60-mol % still more preferably.

Inside of resin (A2),

the content of the repeat unit expressed with a general formula (2) -- all the inside of a repeat unit -- usually -- 20 - 70-mol % -- it is -- more -- desirable -- 25 - 65-mol % -- it is 28 - 60-mol % still more preferably.

[0109]

Inside of resin (A),

the content of the repeat unit expressed with a general formula (1) -- all the inside of a repeat unit -- usually -- 3 - 50-mol % -- it is -- more -- desirable -- 5 - 45-mol % -- it is 7 - 40-mol % still more preferably.

the content of the repeat unit expressed with a general formula (2) -- all the inside of a repeat unit -- usually -- 2 - 45-mol % -- it is -- more -- desirable -- 4 - 40-mol % -- it is 6 - 35-mol % still more preferably.

[0110]

Inside of resin (A1) and resin (A2), or resin (A),

the content of the repeat unit expressed with a general formula (A3) -- all the inside of a repeat unit -- usually -- 5 - 50-mol % -- it is -- more -- desirable -- 8 - 45-mol % -- it is 12 - 40-mol % still more preferably.

the content of the repeat unit which has alicycle lactone structure -- all the inside of a repeat unit -- usually -- 10-60-mol % -- it is -- more -- desirable -- 15-55-mol % -- it is 20-50-mol % still more preferably.

the content of the repeat unit which has a carboxyl group -- all inside of repeat unit, and 1-20-mol % -- desirable -- more -- desirable -- 3-16-mol % -- it is 5-12-mol % still more preferably.

[0111]

When the constituent of this invention is an object for ArF exposure, as for the point of the transparency to ArF light to acidolysis nature resin, it is desirable not to have an aromatic series radical.

[0112]

The resin (A1) and resin (A2), or resin (A) used for this invention is compoundable according to a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general composition approach, are a package or a monomer kind is taught to a reaction container in the middle of a reaction. The need is accepted in this. A reaction solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketones like a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone Like an ester solvent like ethyl acetate, and the further below-mentioned propylene-glycol-monomethyl-ether acetate After making it dissolve in the solvent in which various monomers may be dissolved and considering as homogeneity, a polymerization is made to start using the radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon. An initiator is added by an addition or division by request, after reaction termination, it supplies to a solvent and desired polymers are collected by approaches, such as fine particles or solid recovery. The concentration of a reaction is more than 20 mass %, and is more than 40 mass % still more preferably more than 30 mass % preferably. Reaction temperature is 10 degrees C – 150 degrees C, and is 50–100 degrees C still more preferably 30 degrees C – 120 degrees C preferably.

[0113]

the weight average molecular weight of each resin concerning this invention — the GPC method — as a polystyrene reduced property — each 3,000–100,000 — desirable — more — desirable — 4,000–50,000 — it is 5,000–30,000 still more preferably.

[0114]

moreover — as degree of dispersion (M_w/M_n) of each resin concerning this invention — the range of 1.3–4.0 — desirable — more — desirable — 1.4–3.8 — it is 1.5–3.5 still more preferably.

[0115]

In the positive-resist constituent of this invention, the loadings in the whole constituent of all the resin concerning this invention have all 40 in resist solid content – desirable 99.99 mass %, and it is 50 to 99.97 mass % more preferably.

the case where resin (A1) and resin (A2) are used in this invention — resin (A1) and the ratio of (A2) — a mass ratio — it is — usually (A1) — : (A2) = 5:95–95:5 — it is — desirable — : (A1) (A2) = 10:90–90:10 — it is : (A1) (A2) = 15:85–85:15 still more preferably.

[0116]

[2] The compound which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation (B component)

As a compound (acid generator) which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation The photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, a well-known light (400–200nm ultraviolet rays and far ultraviolet rays — preferably especially) currently used for optical alterant or a micro resist The compounds which generate an acid by the exposure of activity beams of light, such as g line, h line, i line,

KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an electron ray, an X-ray, a molecular beam, or an ion beam, or a radiation, and those mixture can be used choosing them suitably.

Moreover, as other acid generators, they are diazonium salt and ammonium salt, for example,

The compound which is represented by onium salt, such as phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, an organic halogenated compound, an organic metal / organic halogenide, the photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl mold protective group, imino sulfonate, etc. and which photodissociates and generates a sulfonic acid, a disulfon compound, a diazo keto sulfone, a diazo disulfon compound, etc. can be mentioned.

[0117]

Moreover, the radical which generates an acid by such light, or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of a polymer can be used.

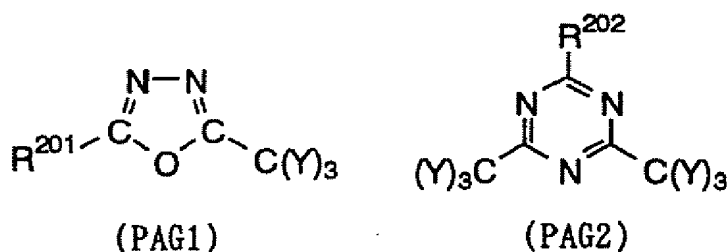
Furthermore, the compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A.Abadetal, TetrahedronLett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Bartonetal, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, the Europe patent No. 126,712, etc.

In the compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned activity beam of light or a radiation, and generates an acid, especially other photo-oxide generating agents effectively used together are explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with the oxazole derivative or general formula (PAG2) expressed with the following general formula (PAG1) which the trihalomethyl group permuted.

[0118]

[Formula 41]



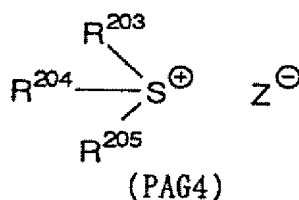
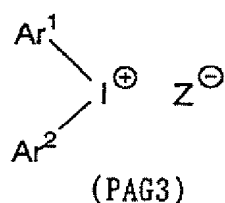
[0119]

R201 shows among a formula the aryl group which is not permuted [a permutation or] and an alkenyl radical, and R202 shows the aryl group which is not permuted [a permutation or], an alkenyl radical, an alkyl group, and -C (Y)3. Y shows a chlorine atom or a bromine atom.

(2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0120]

[Formula 42]



[0121]

Formulas Ar1 and Ar 2 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently here.

[0122]

R203, R204, and R205 show respectively the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group independently. However, at least one is an alkyl group.

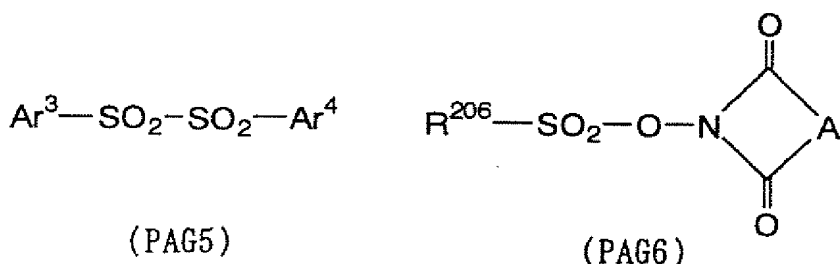
Z⁻ shows an opposite anion, for example, is condensation polykaryotic aromatic series sulfonic-acid anions, such as perfluoro alkane sulfonic-acid anions, such as BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SiF₆²⁻, ClO₄⁻, and CF₃SO₃⁻, a pentafluoro benzenesulfonic acid anion, and a naphthalene-1-sulfonic-acid anion, and an anthraquinone sulfonic acid. Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

Moreover, two, and Ar1 and Ar2 of R203, R204, and R205 may be combined through each single bond or substituent.

(3) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5).

[0123]

[Formula 43]



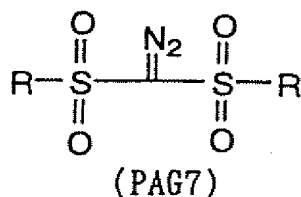
[0124]

Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R206 shows the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not permuted [a permutation or], an alkenylene group, and an arylene radical.

(4) The diazo disulfon derivative expressed with the following general formula (PAG7).

[0125]

[Formula 44]



[0126]

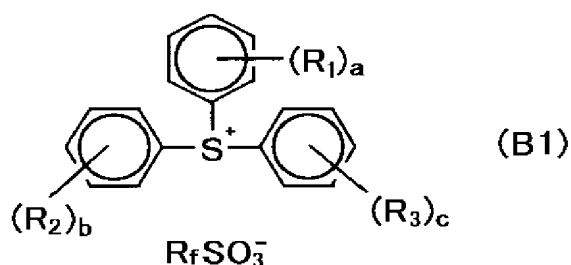
R expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be permuted here.

[0127]

In the constituent of this invention, the compound (B1) expressed with the following general formula (B1) as an acid generator with the point of improving an exposure margin is desirable.

[0128]

[Formula 45]



[0129]

R_f expresses the hydrocarbon group which the fluorine atom permuted.

R₁–R₃ express a hydrocarbon group, a hydroxyl group, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, an acyloxy radical, a halogen atom, an aralkyl radical, an alkylthio group, or an arylthio radical independently respectively.

a, b, and c express 0–4 independently respectively.

[0130]

The hydrocarbon group which the fluorine atom as R_f permuted can mention the alkyl group or aryl group by which at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom.

here — an alkyl group — a straight chain, branching, and annular any — you may be — desirable — the alkyl group of carbon numbers 1–10 — the straight chain of carbon numbers 1–5 and a branching alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a straight chain or a branching propyl group, a straight chain or branching butyl, a straight chain, or a branching pentyl radical), and the annular alkyl group (for example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical) of carbon numbers 3–8 can be mentioned more preferably.

Aryl groups are carbon numbers 6–14 preferably, for example, can mention a phenyl group and a naphthyl group.

the number of the fluorine atoms which the hydrocarbon group which the fluorine atom as R_f permuted has — usually — 1–33 — it is 3–17 preferably.

[0131]

As for the hydrocarbon group as R₁–R₃, an alkyl group is mentioned. A straight chain, The methyl group which may be branching and annular any and may have a substituent, An ethyl group, a propyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, The thing of 1–25 carbon numbers, such as t-amyl group, a deca nil radical, a dodecanyl radical, a hexa deca nil radical, a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo dodecanyl radical, and a cyclohexa deca nil radical, is mentioned.

[0132]

As an alkoxy group, the thing of 1–25 carbon numbers, such as the methoxy group and ethoxy radical which may have a substituent, a propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical or a t-butoxy radical, a pentyloxy radical, t-friend ROKISHI radical, n-HEKISHIROKISHI radical, n-octyloxy radical, and n-dodecane oxy-radical, is mentioned, for example.

[0133]

As an alkoxy carbonyl group, the thing of 2–25 carbon numbers, such as the methoxycarbonyl group and ethoxycarbonyl radical which may have a substituent, a propoxy carbonyl group, an isopropoxycarbonyl radical, n-butoxycarbonyl radical, an iso butoxycarbonyl radical, a sec-butoxycarbonyl radical or a t-butoxycarbonyl group, a pentyloxy carbonyl group, t-friend ROKISHI carbonyl group, n-HEKISHIROKISHI carbonyl group, n-octyloxy carbonyl group, and n-dodecane oxycarbonyl radical, is mentioned, for example.

[0134]

As an acyl group, the thing of 1–25 carbon numbers, such as the formyl group and acetyl group which may have a substituent, a butyryl radical, a valeryl radical, a hexa noil radical, an octanoyl group, t-butyl carbonyl group, and t-amyl carbonyl group, is mentioned, for example.

[0135]

As an acyloxy radical, the thing of 2–25 carbon numbers [like], such as an acetoxo radical, an ECHIRIRU oxy-radical, a butyryloxy radical, t-butyryloxy radical, t-AMIRIRU oxy-radical, n-hexane cull BONIROKISHI radical, an n-octane cull BONIROKISHI radical, n-dodecane cull BONIROKISHI radical, and an n hexadecane cull BONIROKISHI radical, which may have a substituent is mentioned, for example.

[0136]

Aralkyl radicals are carbon numbers 6–20 preferably, and can mention benzyl, a phenethyl radical, a cumyl radical, etc.

An alkylthio group can mention the radical which the sulfur atom combined with the alkyl group previously explained as a hydrocarbon group, for example.

An arylthio radical can mention the radical which the sulfur atom combined with a phenyl group, a xylyl group, the toluylyl radical, the KUMENIRU radical, the naphthyl group, and the aryl group of 6–14 carbon numbers like an anthracenyl group.

[0137]

As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom can be mentioned.
[0138]

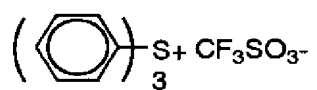
The alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), the acyl group of carbon numbers 2–5, the acyloxy radical of carbon numbers 2–5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2–5, a nitro group, etc. can be mentioned preferably as a substituent to these radicals.

[0139]

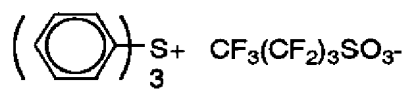
Although an example is given to below, it does not limit to these.

[0140]

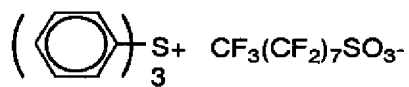
[Formula 46]



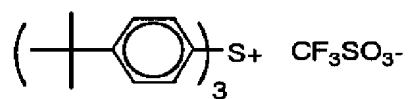
(I-1)



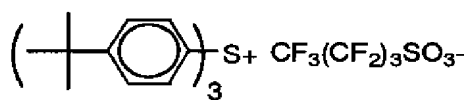
(I-2)



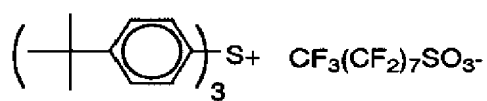
(I-3)



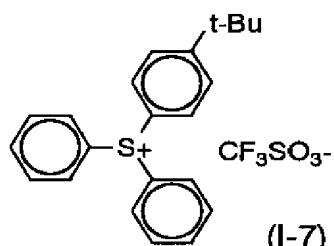
(I-4)



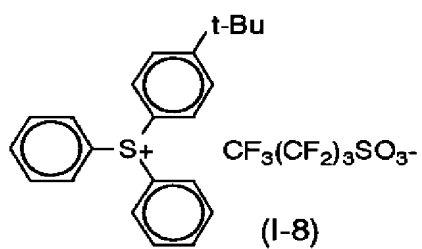
(I-5)



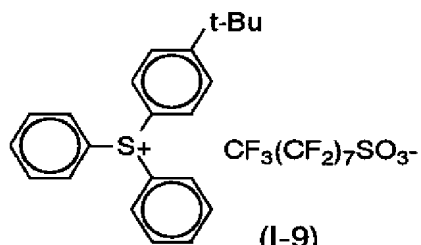
(I-6)



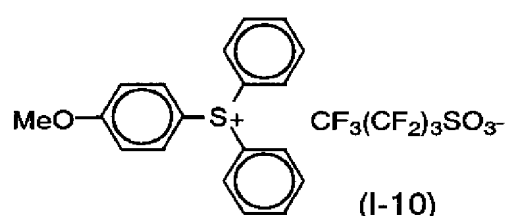
(I-7)



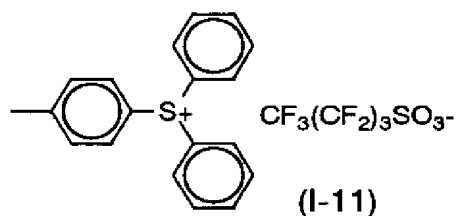
(I-8)



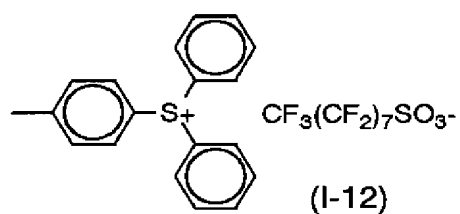
(I-9)



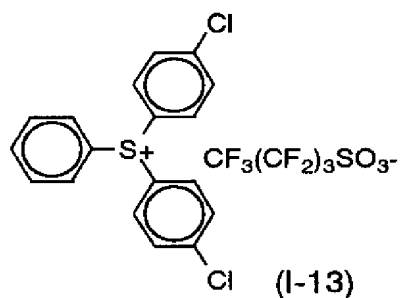
(I-10)



(I-11)



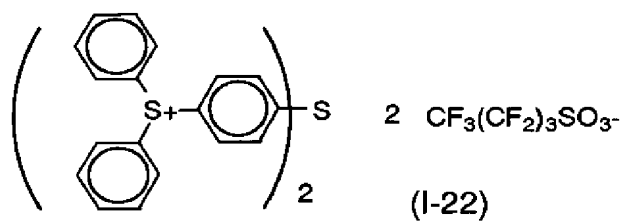
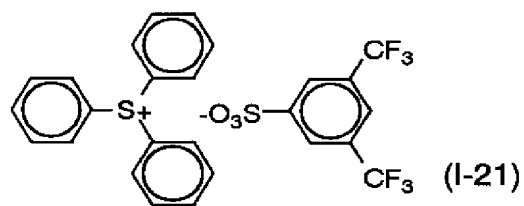
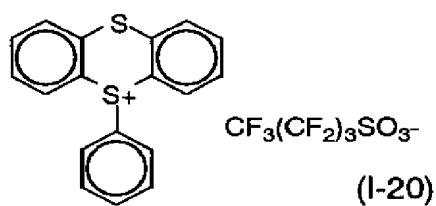
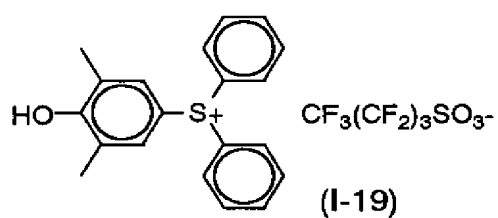
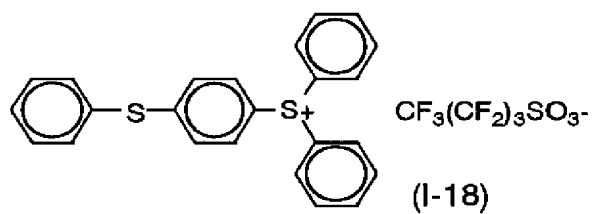
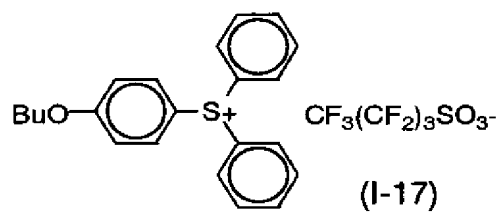
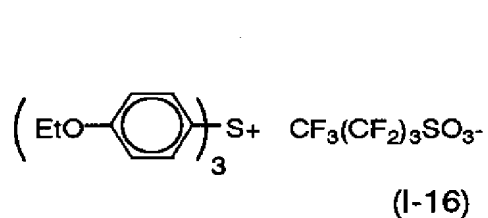
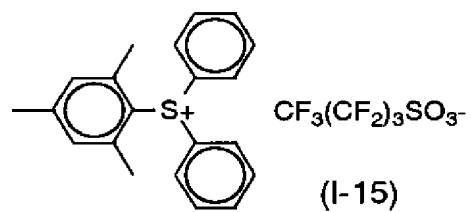
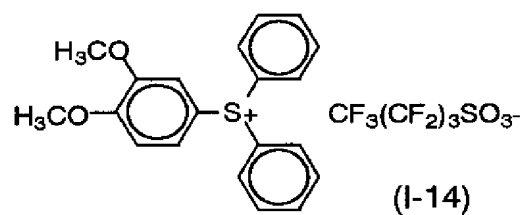
(I-12)



(I-13)

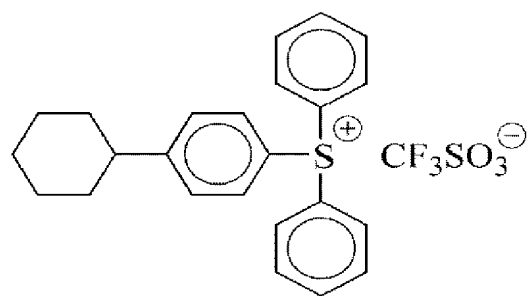
[0141]

[Formula 47]

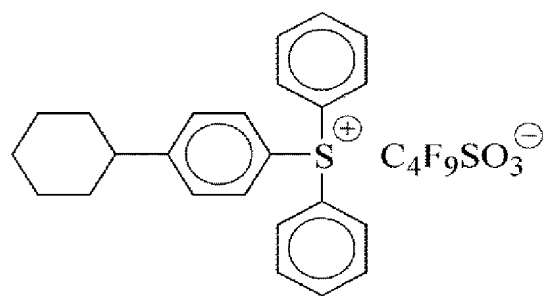


[0142]

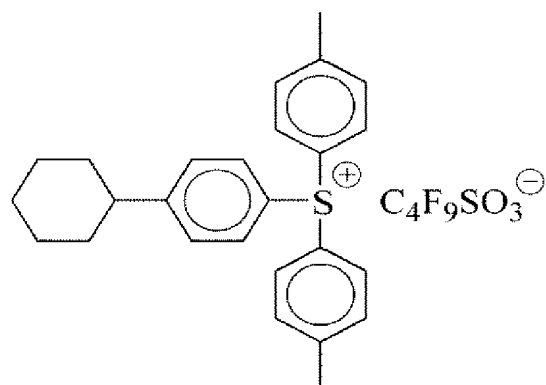
[Formula 48]



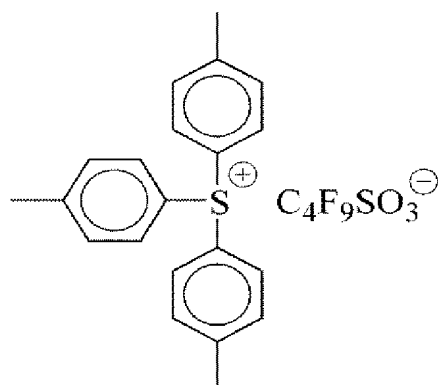
(I-23)



(I-24)



(I-25)



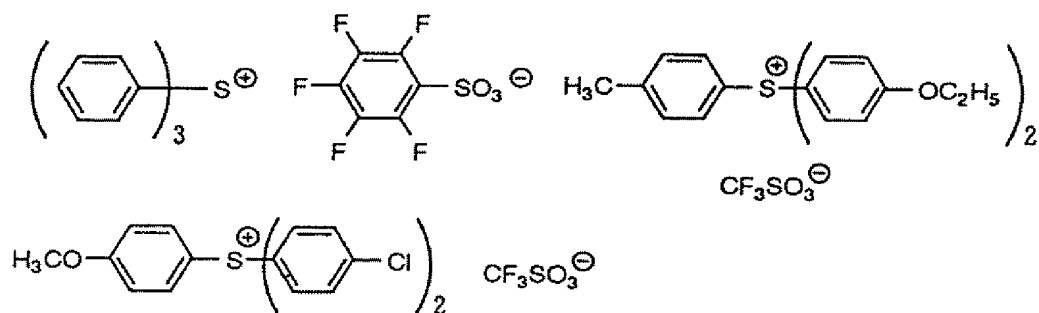
(I-26)

[0143]

Furthermore, the following compounds can be mentioned.

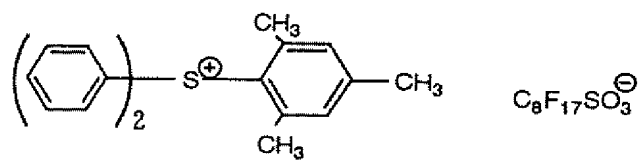
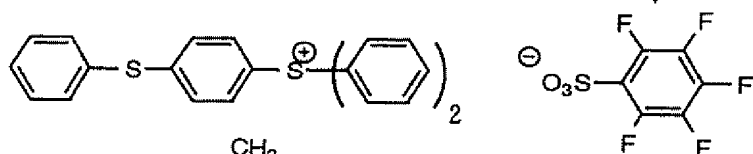
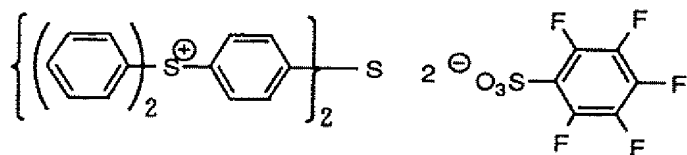
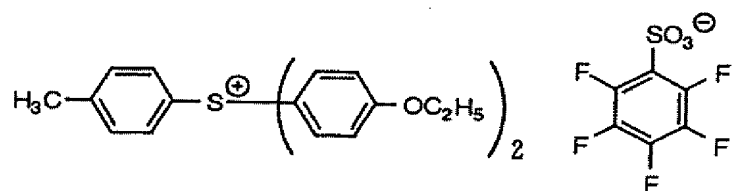
[0144]

[Formula 49]

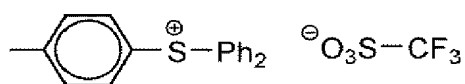
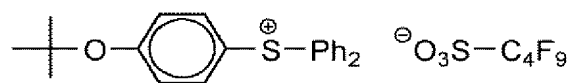
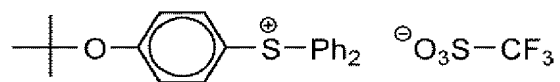
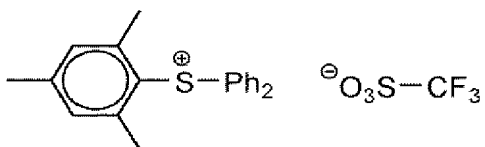
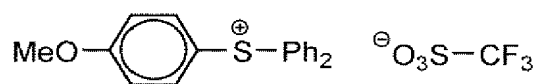


[0145]

[Formula 50]

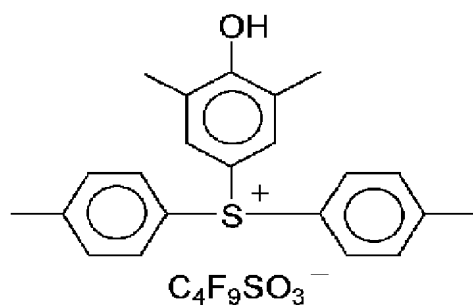
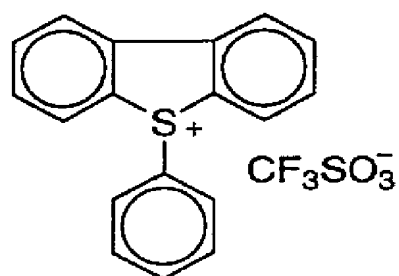
$$\left\{ \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \text{S}^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right\}_2 \quad 2\text{CF}_3\text{SO}_3^-$$


53



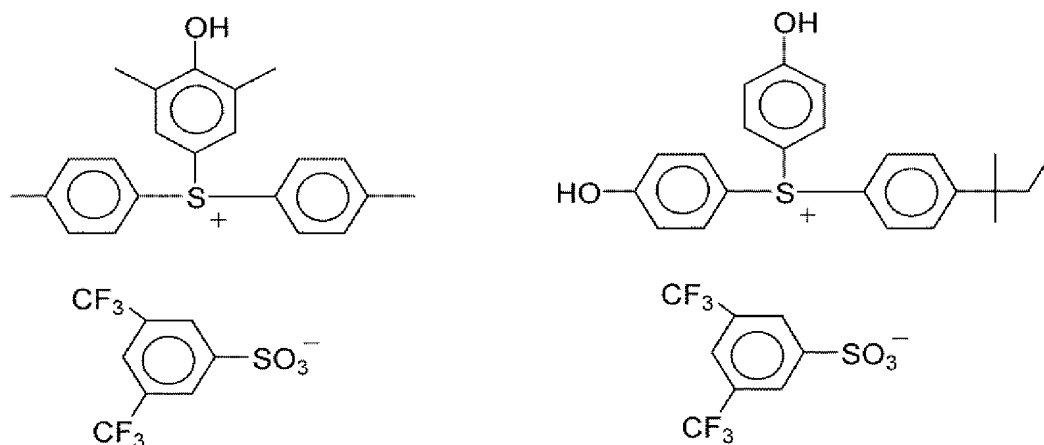
[0148]

[Formula 53]



[0149]

[Formula 54]



[0150]

A synthetic example is shown below.

Synthetic example (1) Composition of an acid generator (I-3)

Diphenyl sulfoxide 50g was dissolved in benzene 800ml, 200g of aluminum chlorides was added to this, and it flowed back for 24 hours. Water 2L was slowly filled with reaction mixture, 400ml of concentrated sulfuric acid was added to this, and it heated at 70 degrees C for 10 minutes. After washing and filtering this water solution by 500ml of ethyl acetate, what dissolved 200g of ammonium iodide in 400ml of water was added. When ethyl acetate washed after rinsing, **** and, and the fine particles which deposited were dried, 70g of triphenylsulfonium iodide was obtained.

[0151]

Triphenylsulfonium iodide 17.6g was dissolved in methanol 1000ml, 12.5g of silver oxides was added to this solution, and it stirred at the room temperature for 4 hours. The solution was filtered and the methanol solution of a 25g perphloro-n-octane sulfonic acid was added to this. When reaction mixture was condensed, it was made to dissolve in ethyl acetate and the oily matter which deposited was rinsed, dried and condensed, 20.5g of specified substance was obtained.

Synthetic example (2) Composition of an acid generator (I-5)

The mixture of a di(t-butylphenyl) sulfide (80mmol), di(t-butylphenyl) iodonium perphloro-n-butane sulfonate (20mmol), and copper benzoate (4mmol) was stirred at 130 degrees C under the nitrogen air current for 4 hours. Reaction mixture was cooled radiationally, ethanol 100ml was added to this, and the sludge was removed. The specified substance was obtained, when the filtrate was condensed, ether 200ml was added to this, and fine particles washed [the deposit and] this with **** and the ether and dried.

[0152]

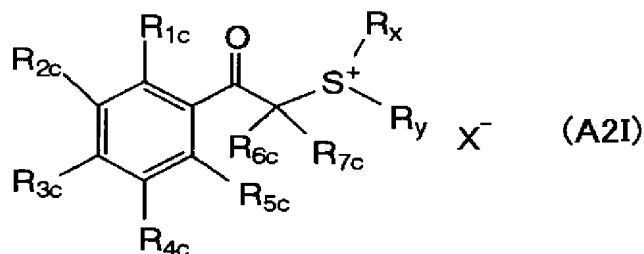
(B1) the addition of a component -- the total solids of a resist constituent -- receiving -- usually -- 0.05 to 20 mass % -- desirable -- 0.1 to 15 mass % -- it is 0.5 to 10 mass % more preferably.

[0153]

Moreover, the compound (B-2) expressed with a general formula (A2I) as an acid generator with the point which improves PCD stability and PED stability is desirable.

[0154]

[Formula 55]



[0155]

R1 c–R5c expresses a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or a halogen atom independently respectively.

[0156]

R6c and R7c express a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group independently respectively.

[0157]

Rx and Ry express an alkyl group, a 2-oxo-alkyl group, an alkoxy carbonylmethyl radical, an allyl group, or a vinyl group independently respectively.

[0158]

It may join together, respectively, any two or more of R1 c–R7c, and Rx and Ry may form a ring structure, and this ring structure may include an oxygen atom, a sulfur atom, an ester bond, and amide association.

[0159]

X[−] expresses the anion of a sulfonic acid, a carboxylic acid, or sulfonylimide. the alkyl group as R1c–R5c — a straight chain, branching, and annular any — you may be — for example, the alkyl group of carbon numbers 1–10 — the straight chain of carbon numbers 1–5 and a branching alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a straight chain or a branching propyl group, a straight chain or branching butyl, a straight chain, or a branching pentyl radical), and the annular alkyl group (for example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical) of carbon numbers 3–8 can be mentioned preferably.

[0160]

the alkoxy group as R1c–R5c — a straight chain, branching, and annular any — you may be — for example, the alkoxy group of carbon numbers 1–10 — the straight chain of carbon numbers 1–5 and a branching alkoxy group (for example, a methoxy group, an ethoxy radical, a straight chain or a branching propoxy group, a straight chain or a branching butoxy radical, a straight chain, or a branching pentoxy radical), and the annular alkoxy group (for example, a cyclopenthyloxy radical, a cyclohexyloxy radical) of carbon numbers 3–8 can be mentioned preferably.

[0161]

Either is a straight chain, branching, an annular alkyl group or a straight chain, branching, and an annular alkoxy group among R1 c–R5c preferably, and the sums of the carbon number of R1c to R5c are 2–15 still more preferably. Thereby, solvent solubility improves more and generating of particle is controlled at the

time of preservation.

About an alkyl group, the same thing as the alkyl group as R1c–R5c can be mentioned as R6c and R7c. As an aryl group, the aryl group (for example, phenyl group) of carbon numbers 6–14 can be mentioned, for example.

[0162]

The alkyl group as Rx and Ry can mention the same thing as the alkyl group as R1c–R5c.

[0163]

A 2-oxo-alkyl group can mention the radical which has $>C=O$ to the 2nd place of the alkyl group as R1c–R5c.

[0164]

About the alkoxy group in an alkoxy carbonylmethyl radical, the same thing as the alkoxy group as R1c–R5c can be mentioned.

[0165]

A butylene radical, a pentene radical, etc. can be mentioned as a radical which Rx and Ry combine and form.

[0166]

Each above-mentioned radical as Rx and Ry may have substituents, such as a hydroxyl group.

By forming a ring, a spacial configuration is fixed and photolysis ability of the compound of a formula (A2I) improves. About the case where any two of R1 c–R7c join together, and a ring structure is formed The case where any one of any one of the R1 c–R5c, R6c, and the R7c joins together, become single bond or a connection radical, and a ring is formed is desirable, and the case where R5c, R6c, or R7c joins together especially, become single bond or a connection radical, and a ring is formed is desirable.

[0167]

The alkylene group and the alkylene group containing an oxygen atom which can mention the radical which comes to combine the alkylene group which may have the substituent, the alkenylene group which may have the substituent, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CONR-$ (for R to be a hydrogen atom, an alkyl group, and an acyl group), and these [two / or more] as a connection radical, and may have the substituent further, and the alkylene group containing a sulfur atom are desirable. As a substituent, an alkyl group (preferably carbon numbers 1–5), an aryl group, preferably carbon numbers 6–10, for example, a phenyl group, an acyl group (for example, carbon numbers 2–11), etc. can be mentioned.

[0168]

Moreover, the connection radical which forms five to 7 membered-ring like a methylene group, ethylene, a propylene radical, $-CH_2-O-$, and $-CH_2-S-$ is desirable, and especially the connection radical that forms six membered-rings like ethylene, $-CH_2-O-$, and $-CH_2-S-$ is desirable. By forming six membered-rings, a carbonyl flat surface and a $C-S^+$ sigma bond become more close to a perpendicular, and photolysis ability improves by the orbital interaction.

[0169]

Moreover, you may be the compound which joins together through single bond or a connection radical, and has two or more structures of a formula (A2I) in the location of either R1c–R7c, and Rx and Ry.

X⁻ is a sulfonic-acid anion preferably and is benzenesulfonic acid permuted with the alkane sulfonic-acid anion by which the 1st place was more preferably permuted with the fluorine atom, or the electronic suction

nature machine. The alkane part of an alkane sulfonic-acid anion may be permuted by substituents, such as an alkoxy group (for example, carbon numbers 1-8) and a perfluoro alkoxy group (for example, carbon numbers 1-8). Moreover, as an electronic suction nature machine, a chlorine atom, a bromine atom, a nitro group, a cyano group, an alkoxy carbonyl group, an acyloxy radical, an acyl group, etc. can be mentioned.

[0170]

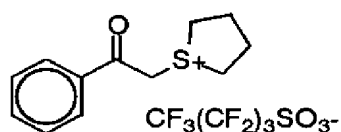
X- further -- desirable -- the perphloro alkane sulfonic-acid anion of carbon numbers 1-8 -- it is -- especially -- desirable -- a perphloro octane sulfonic-acid anion -- they are a perphloro butane sulfonic-acid anion and a truffe ROROME tongue sulfonic-acid anion most preferably. **** for these -- the catabolic rate of an acidolysis nature machine improves by things, and sensibility is excellent, and the diffusibility of a generating acid is controlled, and resolution improves.

[0171]

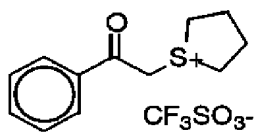
Although the example of a compound of having the phenacyl sulfonium salt structure which can be used for below by this invention is shown, this invention is not limited to these.

[0172]

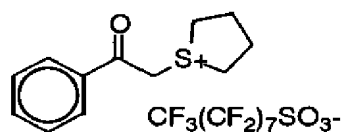
[Formula 56]



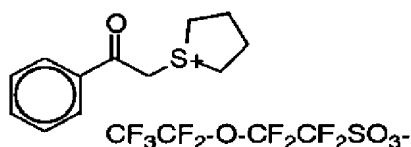
(A2I-1)



(A2I-2)



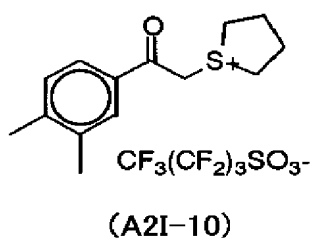
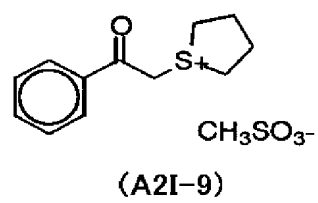
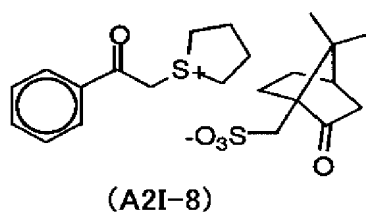
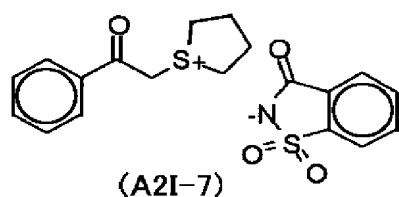
(A2I-3)



(A2I-4)

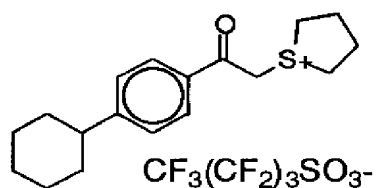
[0173]

[Formula 57]

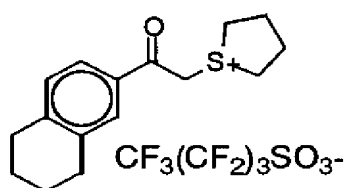


[0174]

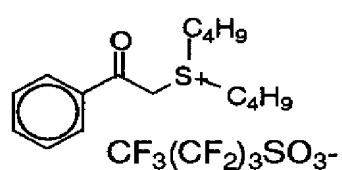
[Formula 58]



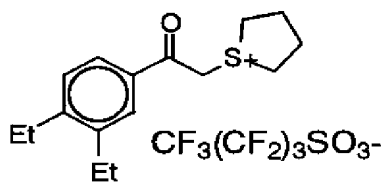
(A2I-11)



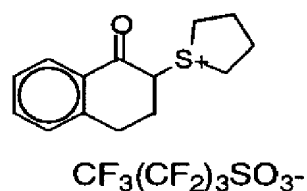
(A2I-12)



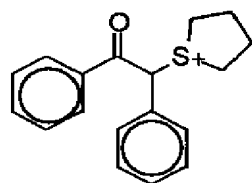
(A2I-13)



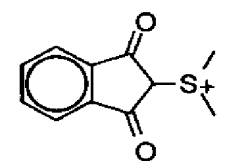
(A2I-14)



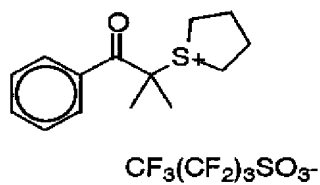
(A2I-15)



(A2I-16)



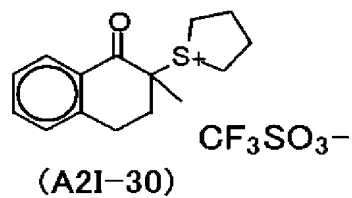
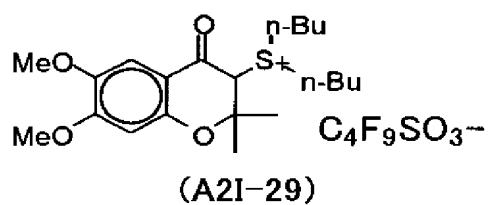
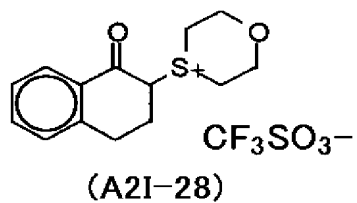
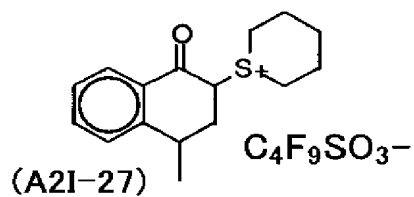
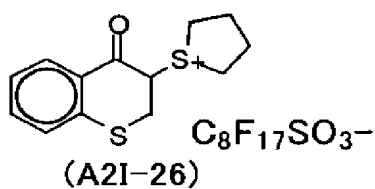
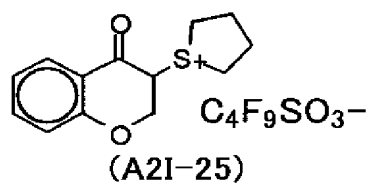
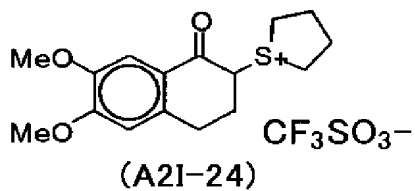
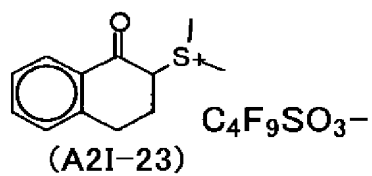
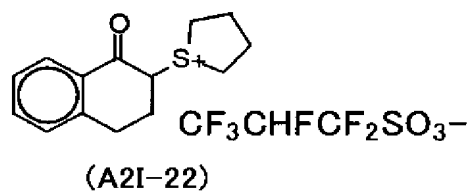
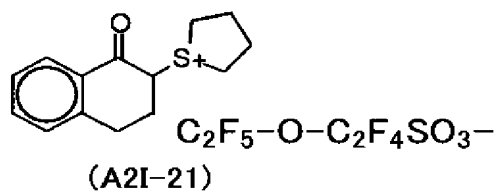
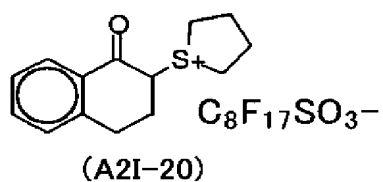
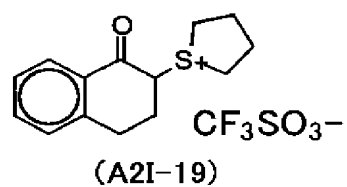
(A2I-17)



(A2I-18)

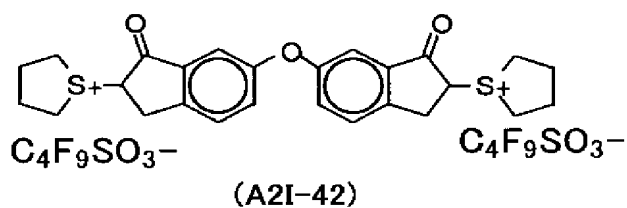
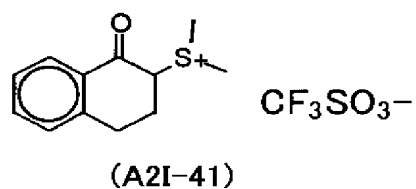
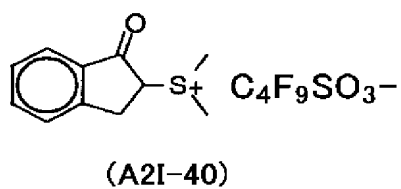
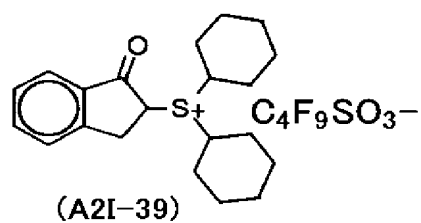
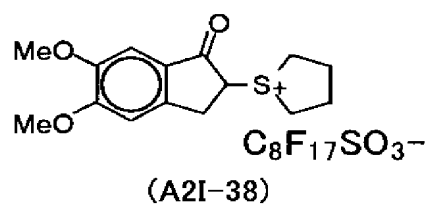
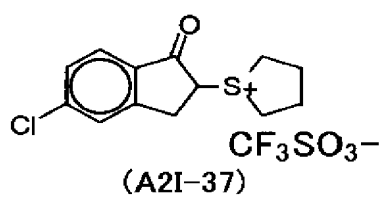
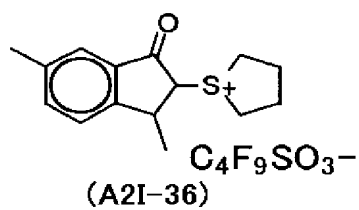
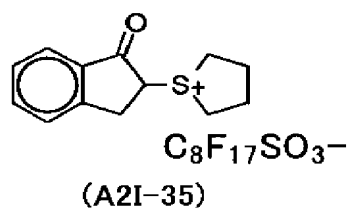
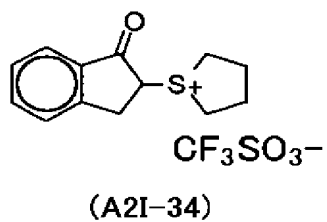
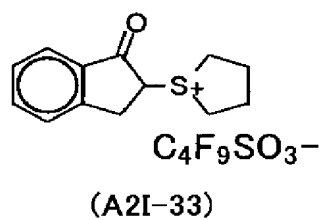
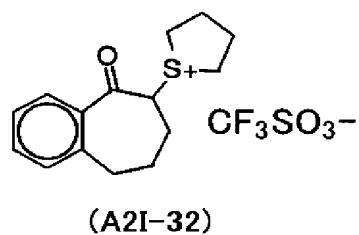
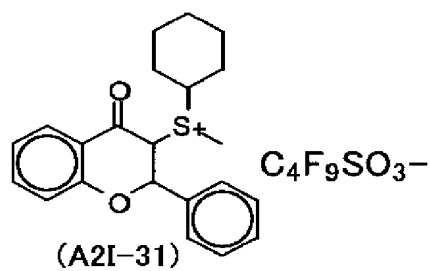
[0175]

[Formula 59]



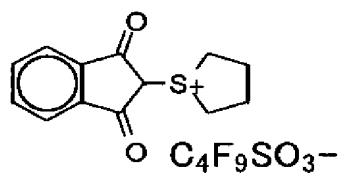
[0176]

[Formula 60]

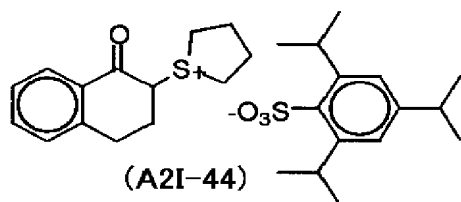


[0177]

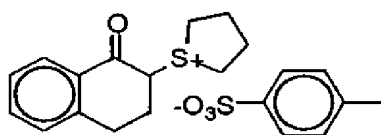
[Formula 61]



(A2I-43)



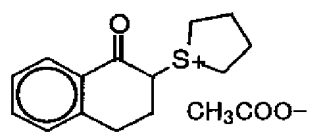
(A2I-44)



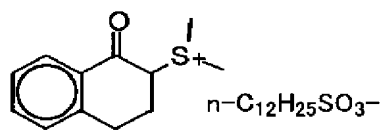
(A2I-45)

[0178]

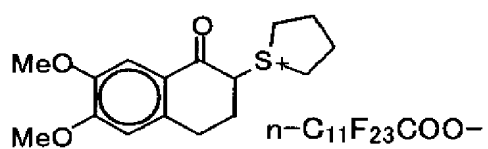
[Formula 62]



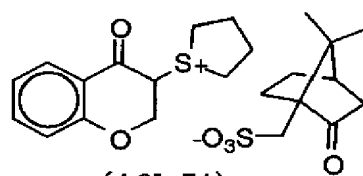
(A2I-48)



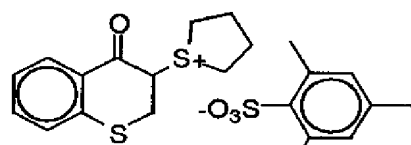
(A2I-49)



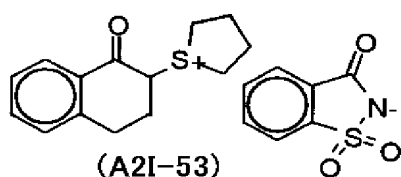
(A2I-50)



(A2I-51)



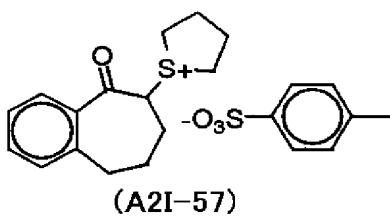
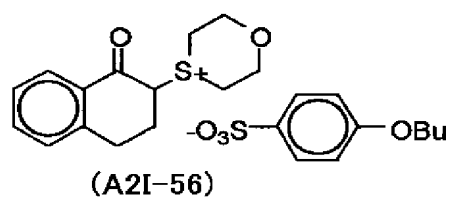
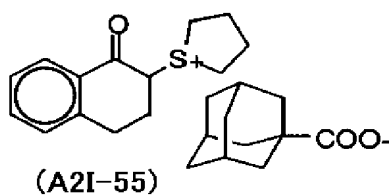
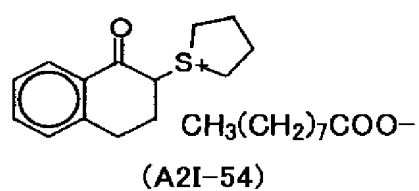
(A2I-52)



(A2I-53)

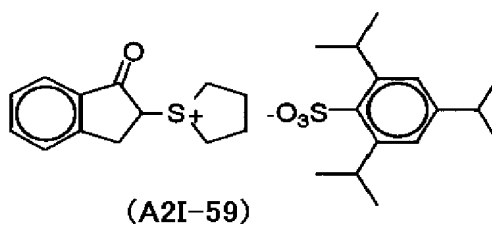
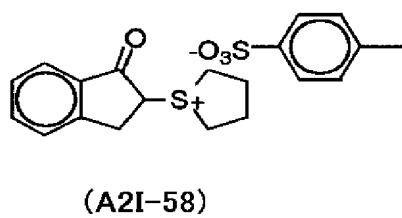
[0179]

[Formula 63]



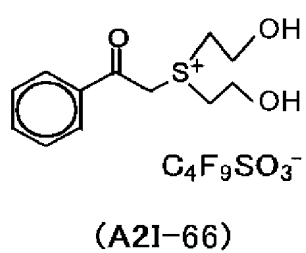
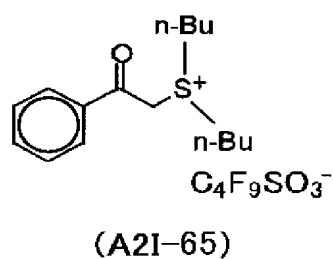
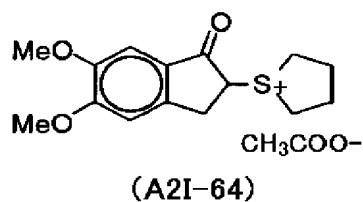
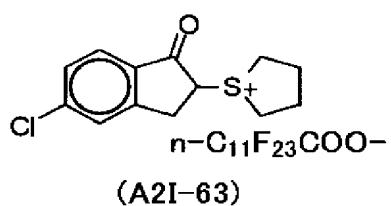
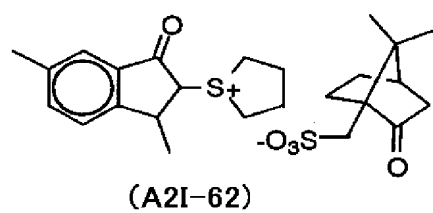
[0180]

[Formula 64]



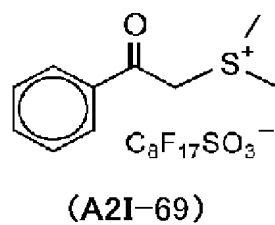
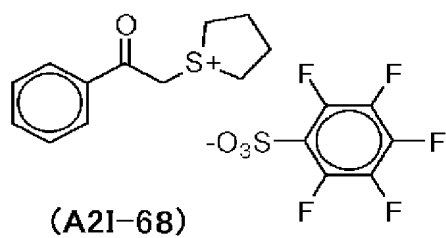
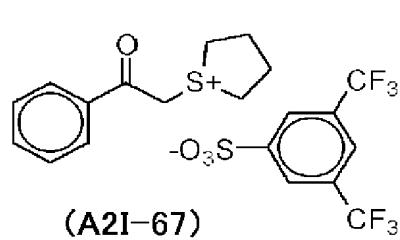
[0181]

[Formula 65]



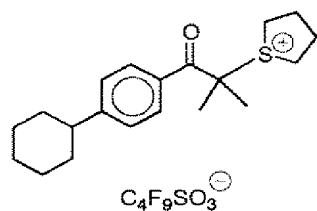
[0182]

[Formula 66]

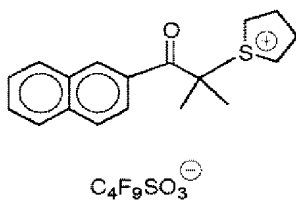


[0183]

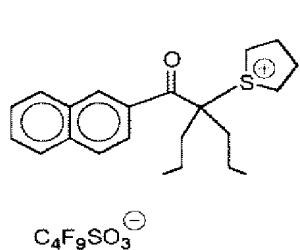
[Formula 67]



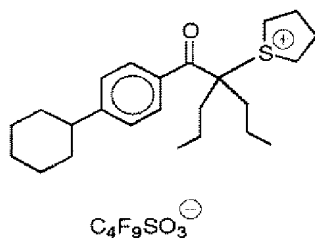
(A2I-70)



(A2I-71)



(A2I-72)



(A2I-73)

[0184]

(B-2) — the addition of a component — the total solids of a resist constituent — receiving — usually — 0.05 – 20 mass % — desirable — 0.1 – 15 mass % — it is 0.5 – 10 mass % more preferably.

[0185]

(Phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMUPAFURORO butane sulfonate: Composition of an example (A2I-1))

The thing which dissolved tetrahydrothiophene 53.2g in acetonitrile 400ml, and made acetonitrile 300ml dissolve phenacyl bromide 100g in this solution was added slowly. When agitated at the room temperature for 3 hours, fine particles deposited. When 1500ml of ethyl acetate was filled with reaction mixture and **** desiccation of the fine particles was carried out, phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMU bromide 137g was obtained.

[0186]

The thing which dissolved perphloro butane sulfonic-acid potassium 60g in 200ml of water and a methanol 200ml partially aromatic solvent, and made 300ml of water dissolve phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMU bromide 49.5g in this was added. The rough product was obtained, when this water solution was extracted twice by chloroform 200ml and the organic phase was rinsed and condensed. 300ml of distilled water was added to this, and when it cooled after heating at 100 degrees C for 30 minutes, the solid-state deposited. When the squirrel rally of the solid-state was carried out with **** and diisopropyl ether, phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMUPAFURORO butane sulfonate 77g was obtained.

(Phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMUPAFURORO octane sulfonate: Composition of an example (A2I-3))

Phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMU bromide was compounded by performing the same actuation as the

above and carrying out salt exchange with a perphloro octane sulfonic acid.

(Phenacyl tetrahydro thio FENIUMUTORIFURORO methanesulfonate: Composition of an example (A2I-2))

Phenacyl tetrahydro CHIOFENIUMU bromide was compounded by performing the same actuation as the above and carrying out salt exchange with a truffe ROROME tongue sulfonic acid.

[0187]

(B-2) — the addition of a component — as a ratio with a component (B1), and (B1)/(B-2) and a (mass ratio) — desirable — 97 / 3 – 5/95 — further — desirable — 90 / 10 – 10/90 — it is 85 / 15 – 15/85 especially preferably.

[0188]

moreover — and (B1) other above-mentioned acid generators may be further used together in addition to the (B-2) component.

[0189]

the amount of other photo-oxide generating agents used — a mole ratio (acid generator of a component (B1), and total quantity/and others of (B-2)) — it is — usually — 100 / 0 – 20/80 — desirable — 100 / 0 – 40/60 — it is 100 / 0 – 50/50 still more preferably.

[0190]

[3] Other additives

The positive-resist constituent of this invention can be made to contain the compound which promotes the solubility over a surfactant, an organic base nature compound, an acidolysis nature lysis inhibition compound, a color, a plasticizer, a photosensitizer, and a developer further if needed.

[0191]

(a) Surfactant

the positive-resist constituent of this invention — a surfactant — a fluorine system and/or a silicon system surfactant are contained preferably.

As for the positive-resist constituent of this invention, it is desirable to contain either of the surfactants containing both a fluorochemical surfactant, a silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom or two sorts or more.

When the positive-resist constituent of this invention contains the above-mentioned acidolysis nature resin and the above-mentioned surfactant, especially when the line breadth of a pattern is much more thin, it is effective, and a development defect is improved further.

[0192]

As these fluorine systems and/or a silicon system surfactant, for example, JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, JP,2002-277862,A, a U.S. Pat. No. 5405720 specification, This No. 5360692 specification, this No. 5529881 specification, this No. 5296330 specification, This No. 5436098 specification, this No. 5576143 specification, this No. 5294511 specification, and a surfactant given [this] in a No. 5824451 specification can be mentioned, and the surfactant of the following marketing can also be used as it is.

As the fluorine system and/or silicon system surfactant of marketing which can be used For example, EFUTOPPU EF301 and EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), A

fluorochemical surfactant or silicon system surfactants, such as Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Moreover, polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) can be used as a silicon system surfactant.

[0193]

Moreover, the surfactant using the polymer which has the fluoro aliphatic series radical drawn from the fluoro aliphatic compound manufactured as a fluorine system and/or a silicon system surfactant by the telomerization method (called the telomer method) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) other than a well-known thing as shown above can be used. A fluoro aliphatic compound is compoundable by the approach indicated by JP,2002-90991,A.

As a polymer which has a fluoro aliphatic series radical, a copolymer with the monomer, acrylate (Pori (oxyalkylene)), and/or (Pori (oxyalkylene)) methacrylate which have a fluoro aliphatic series radical is desirable, and block copolymerization also of what is distributed irregularly may be carried out. Moreover, a unit which has the alkylene of chain length who the Pori (oxyethylene) radical, the Pori (oxypropylene) radical, the Pori (oxy-butylene) radical, etc. are mentioned, and is different as a Pori (oxyalkylene) radical in the same chain length, such as Pori (block connection object of oxyethylene, oxypropylene, and oxyethylene) and the Pori (block connection object of oxyethylene and oxypropylene) radical, is sufficient. Furthermore, the copolymer not only a 2 yuan copolymer but more than the monomer which has two or more sorts of different fluoro aliphatic series radicals, and the 3 yuan system which copolymerized two or more sorts of different acrylate (Pori (oxyalkylene)) (or methacrylate) etc. in coincidence is sufficient as the copolymer of the monomer and acrylate (Pori (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a fluoro aliphatic series radical.

For example, the megger fuck F178, F-470, F-473, F-475, F-476, and F-472 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) can be mentioned as a commercial fluorine system and/or a commercial silicon system surfactant. Furthermore, the copolymer of the acrylate (or methacrylate) and acrylate (Pori (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C6F13 set, The copolymer of the acrylate (or methacrylate), acrylate (Pori (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (Pori (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C6F13 set, The copolymer of the acrylate (or methacrylate) and acrylate (Pori (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C8F17 set, The copolymer of the acrylate (or methacrylate), acrylate (Pori (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (Pori (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C8F17 set etc. can be mentioned.

[0194]

the amount of the surface active agent used — the positive-resist constituent whole quantity (except for a solvent) — receiving — desirable — 0.0001 to 2 mass % — more — desirable — 0.001 to 1 mass % — it is 0.01 mass % – 1 mass % especially preferably.

[0195]

As a surfactant which can be used besides the above Specifically The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene cetyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers

Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, etc. can be mentioned.

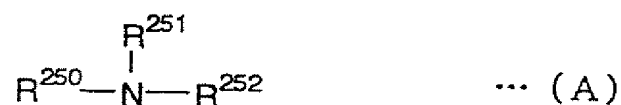
[0196]

(b) Organic base nature compound

As for the positive-resist constituent of this invention, it is desirable to contain an organic base nature compound. As a desirable organic base nature compound, it is a compound with basicity stronger than a phenol. A nitrogen-containing basicity compound is desirable especially, for example, the structure expressed with following (A) – (E) is mentioned.

[0197]

[Formula 68]

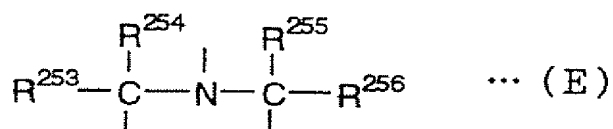
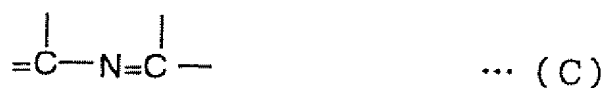


[0198]

R250, R251, and R252 are the permutations or the unsubstituted aryl groups of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–6, the amino alkyl group of carbon numbers 1–6, the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1–6, or carbon numbers 6–20 independently respectively, it may join together mutually and R251 and R252 may form a ring here.

[0199]

[Formula 69]



[0200]

(R253, R254, R255, and R256 show the alkyl group of carbon numbers 1–6 independently respectively among a formula)

Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably. As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [in DAZORU which is not permuted / a permutation or /, a permutation or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0201]

As a desirable example of a nitrogen-containing basicity compound, guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, - tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-amino pyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, A 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, a 5-diazabicyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, a 8-diazabicyclo [5.4.0] undeca-7-en, 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 2 and 4, 5-triphenyl imidazole, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, N-hydroxyethyl morpholine, The 3rd class morpholine derivatives, such as N-benzyl morpholine and cyclohexyl morpholino ethyl thiourea (CHMETU), Although the hindered amine (for example, thing given in this official report [0005]) of a publication is mentioned to JP,11-52575,A, it is not limited to this.

[0202]

Especially a desirable example 1, a 5-diazabicyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, a 8-diazabicyclo [5.4.0] undeca-7-en, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, 4, and 4-dimethyl imidazoline, Pyrroles, pyrazoles, imidazole derivatives, pyridazines, and pyrimidines Hindered

amine, such as the 3rd class morpholines, such as CHMETU, and bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) SEBAGETO N and N-dihydroxy ethylaniline, N, and N-dibutyl aniline, trioctylamine, triphenyl imidazole, antipyrin, 2, and 6-diisopropyl aniline etc. can be mentioned. Especially, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undeca-7-en, 1, and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, CHMETU, bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) SEBAGETO, N, and N-dihydroxy ethylaniline, N, and N-dibutyl aniline, trioctylamine, triphenyl imidazole, antipyrin, 2, and 6-diisopropyl aniline is desirable.

[0203]

These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. the amount of the nitrogen-containing basicity compound used — the solid content of all the constituents of the resist constituent of this invention — receiving — usually — 0.001 to 10 mass % — it is 0.01 to 5 mass % preferably. When acquiring sufficient effectiveness of adding a nitrogen-containing basicity compound by containing more than 0.001 mass %, it is desirable, and it is desirable to carry out to below 10 mass % in respect of calling it the development nature of sensibility or a non-exposed area.

[0204]

[4] Solvent (C component)

The positive-resist constituent of this invention is melted to the solvent which dissolves each above-mentioned component, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether (PGME), propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), Ethylene carbonate, toluene, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, Ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, pyruvic-acid propyl, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and independent in these solvents — or it is mixed and used.

[0205]

Also in the above, as a desirable solvent, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, Ethylene carbonate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran can be mentioned.

[0206]

Each component is dissolved in a solvent, as concentration of total solids, it is desirable that it is three to 25 mass %, and, as for the resist constituent prepared, it is [it is more desirable that it is five to 22 mass %, and] still more desirable that it is seven to 20 mass %.

[0207]

Such a positive-resist constituent of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. The thickness of this paint film has desirable 0.2–1.2 micrometers.

As a substrate which can be used, the usual BareSi substrate, an SOG substrate, or the substrate that has the inorganic antireflection film of a publication next can be mentioned.

Moreover, inorganic [commercial] or an organic antireflection film can be used as occasion demands.

[0208]

As antireflection film, inorganic membrane types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chromic oxide, carbon, and alpha-silicon, and the organic membrane type which consists of an extinction agent and a polymer ingredient can use. The former needs a facility of a vacuum evaporation system, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation. As organic antireflection film, for example The condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The thing, the maleic-anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 number, and the reactant of a diamine mold extinction agent which consist of alkali fusibility resin and an extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, The acrylic resin mold antireflection film which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are mentioned.

Moreover, DUV30 series by BURYUWA Saiensu-Sha, DUV-40 series, ARC25, AC-2 made from SHIPURE, AC-3, AR19, and AR20 grade can also be used as organic antireflection film.

[0209]

On a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, the above-mentioned resist liquid can be exposed through a predetermined mask after spreading by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, (on the substrate which was able to prepare the above-mentioned antireflection film as occasion demands), and a good resist pattern can be obtained by developing negatives by performing BEKU. As an exposure light, it is light with a wavelength of 150nm – 250nm preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248nm), an ArF excimer laser (193nm), F2 excimer laser (157nm), an X-ray, an electron beam, etc. are mentioned.

[0210]

As a developer, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, Inorganic alkali, such as a sodium silicate, a meta-sodium silicate, and aqueous ammonia Primary amines, such as ethylamine and n propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as G n butylamine, triethylamine, and methyl diethylamine Alcoholic amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine, Alkaline water solutions (usually 0.1 to 10 mass %), such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide, a pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Furthermore, alcohols and a surfactant can also be used for the alkaline above-mentioned water solution, carrying out suitable amount addition.

[0211]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0212]

Synthetic example (1) Composition of resin (A1-1)

2-methyl-2-adamanthyl methacrylate, 3, 5-dihydroxy-1-adamanthyl acrylate, and norbornane lactone

acrylate were taught at a rate of 40/20/40, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =60/40, and 450g of solutions of 22% of solid content concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — one-mol% — in addition, this was dropped at 50g of mixed solutions of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =60/40 heated at 100 degrees C over 6 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind. Reaction mixture was stirred after dropping termination for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after reaction termination, crystallization and the white fine particles which deposited were separated to mixed solvent 5L of a hexane / ethyl-acetate =9/1, and the resin (1-1) which is the specified substance was collected.

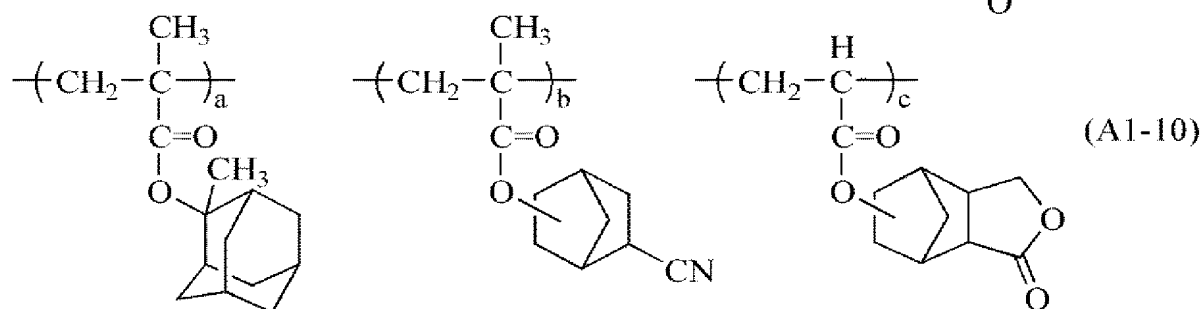
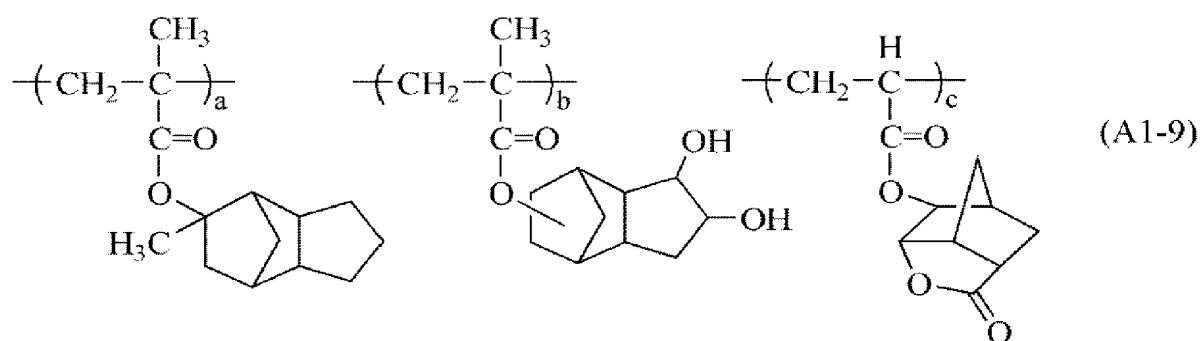
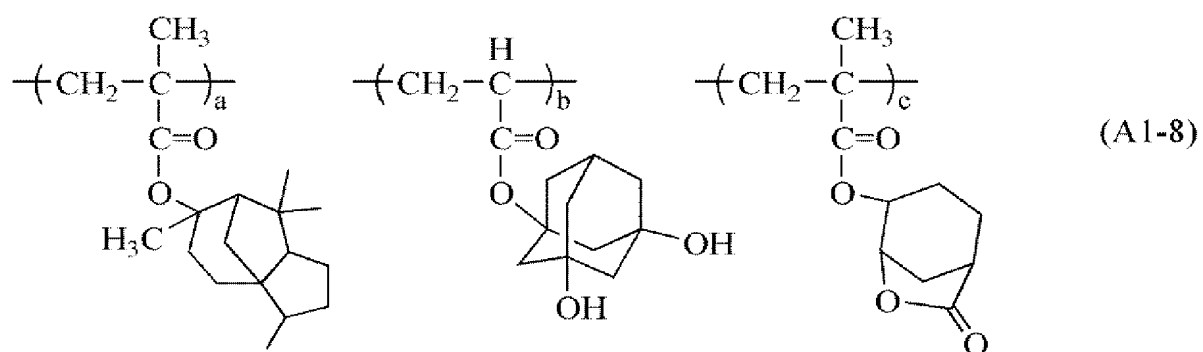
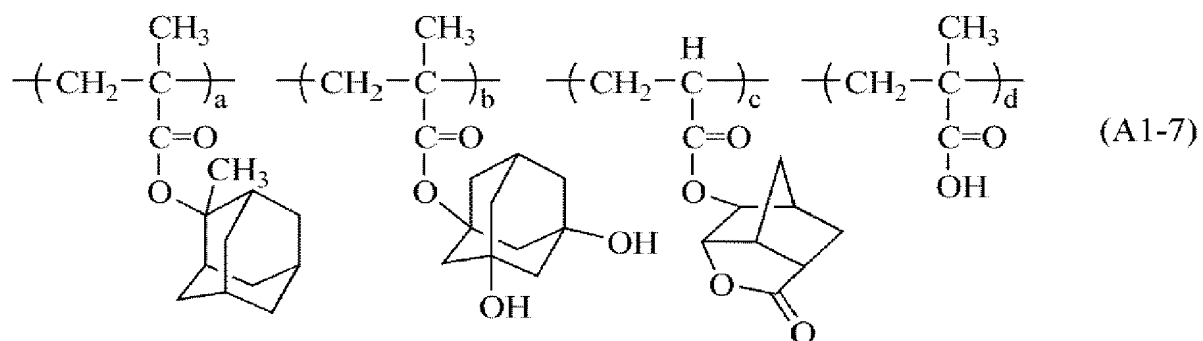
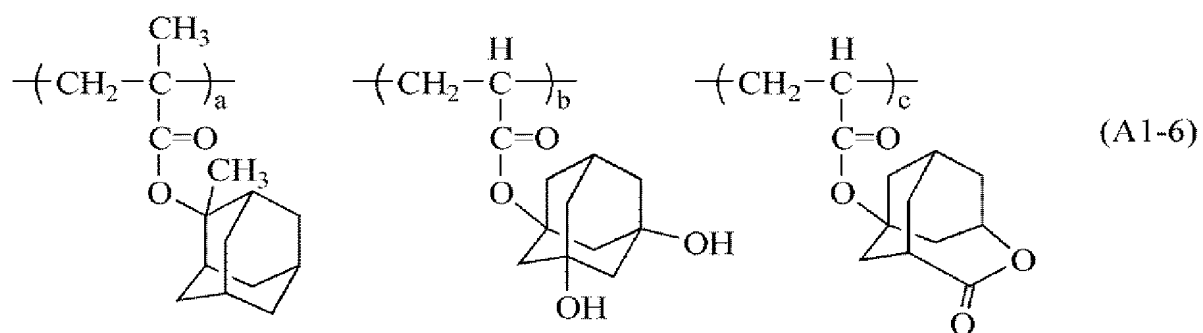
There was a polymer presentation ratio for which it asked from carbon magnetic resonance $a/b/c=39/21/40$. Moreover, the weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion for which it asked by GPC measurement was 9700, and molecular weight distribution were 2.1. the same approach as the example of the following and composition (1) — resin (1-2) – (1-10) and (2-1) – (2-10) — (1) – (8) was compounded further. The presentation ratio (mole ratio) of the repeat unit of each resin, weight average molecular weight, and degree of dispersion are shown in Table 1 and 2.

[0213]

[Formula 70]

[0214]

[Formula 71]

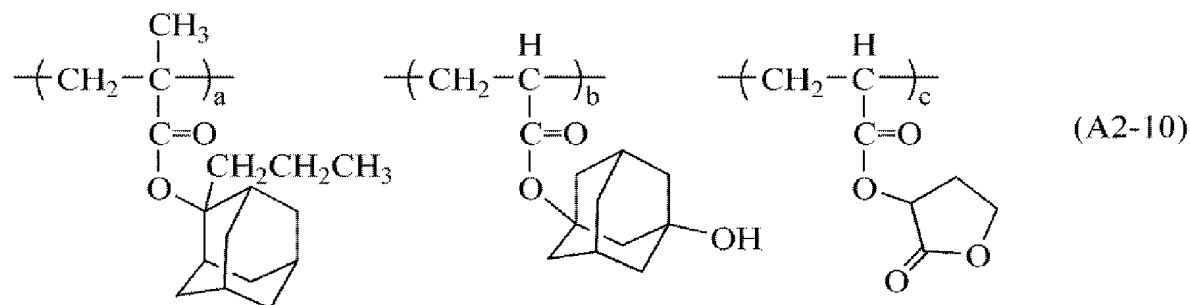
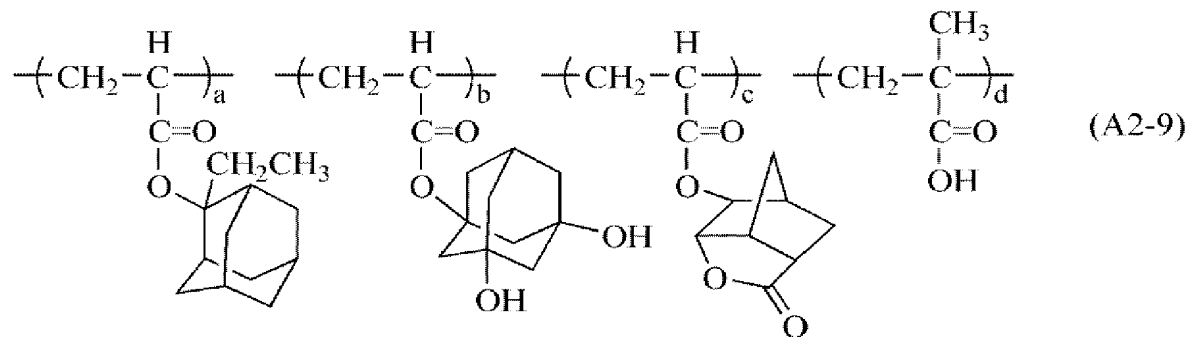
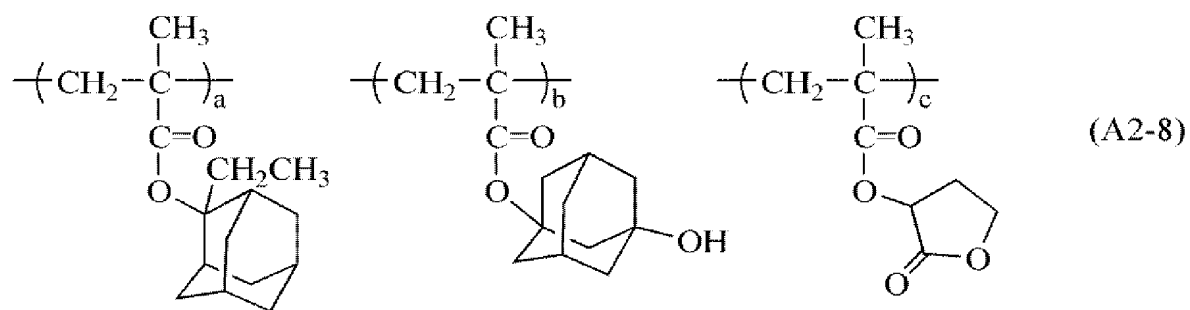
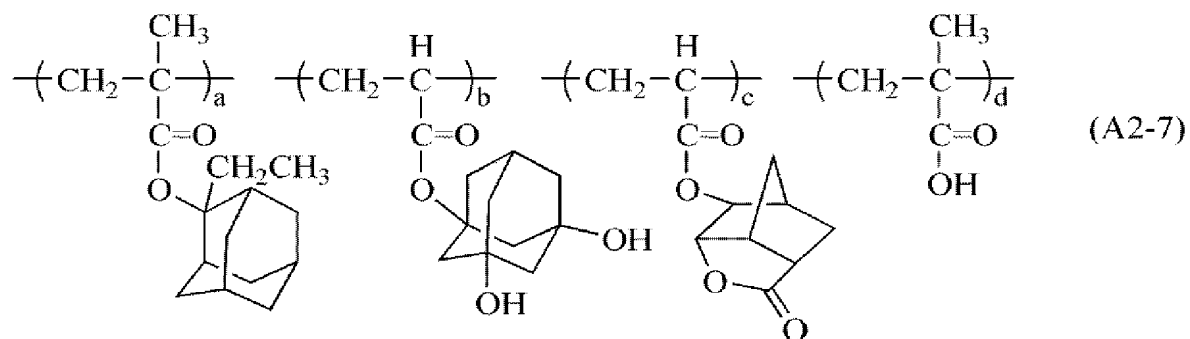
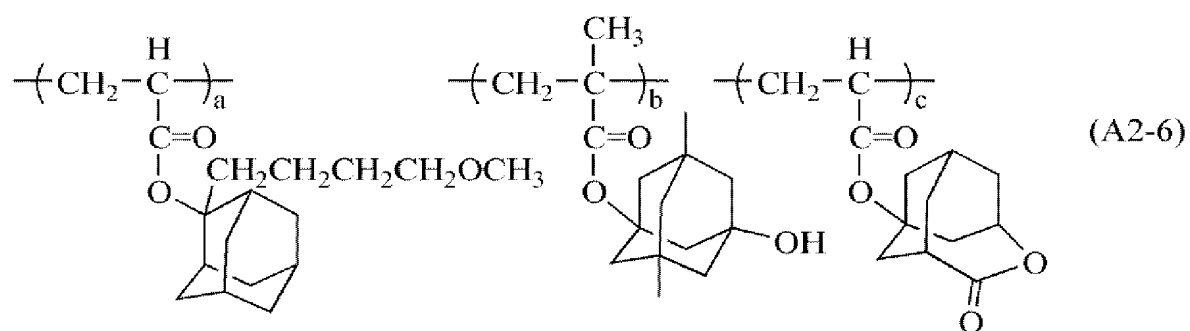


[0215]

[Formula 72]

[0216]

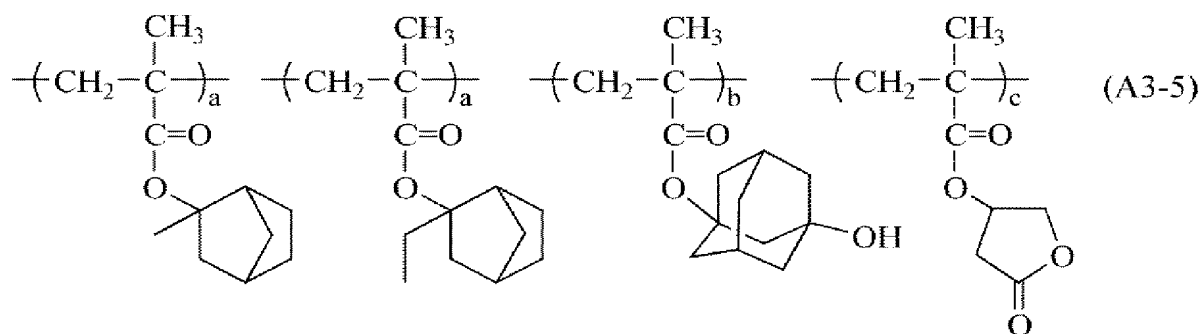
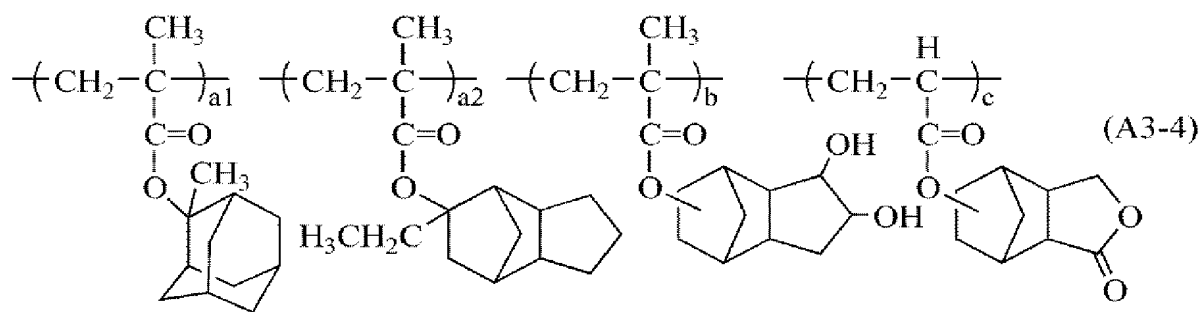
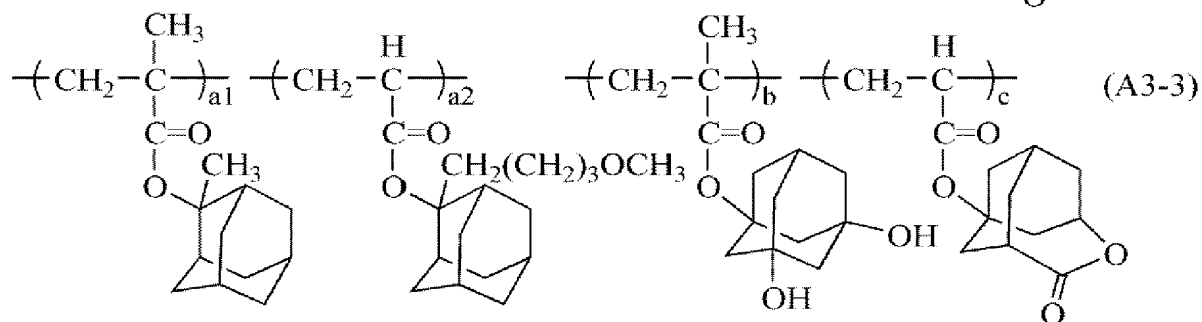
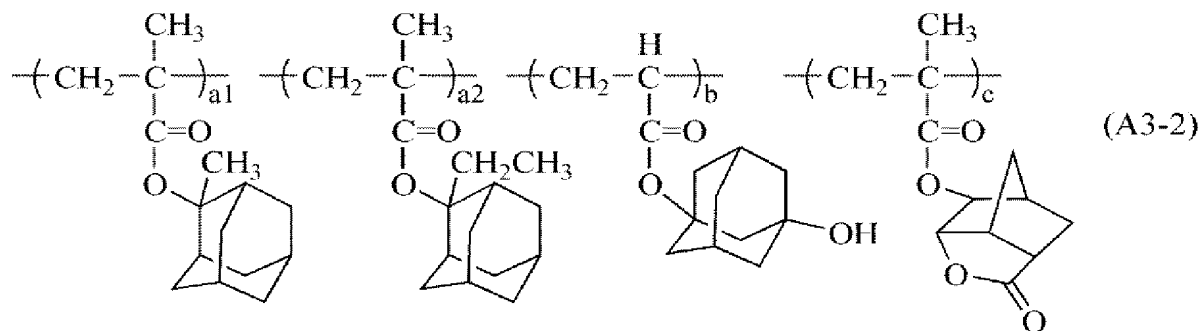
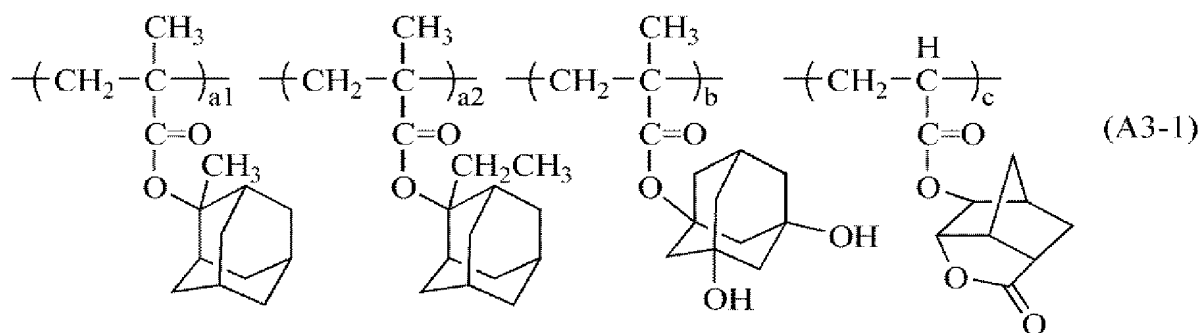
[Formula 73]



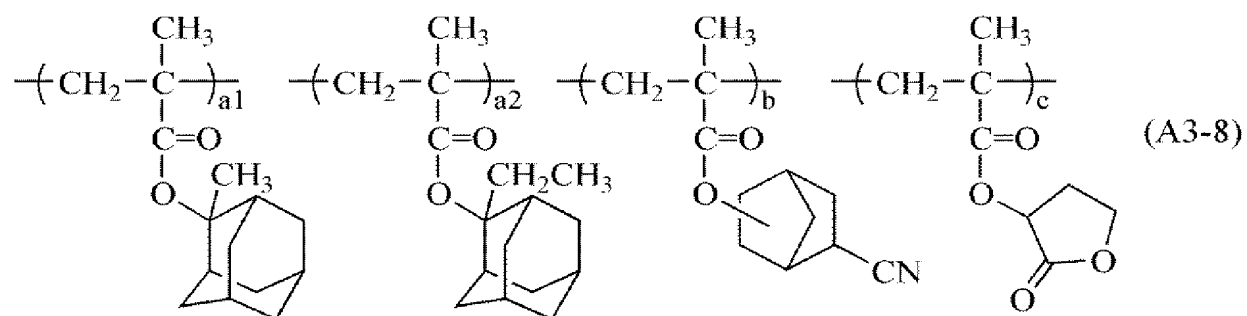
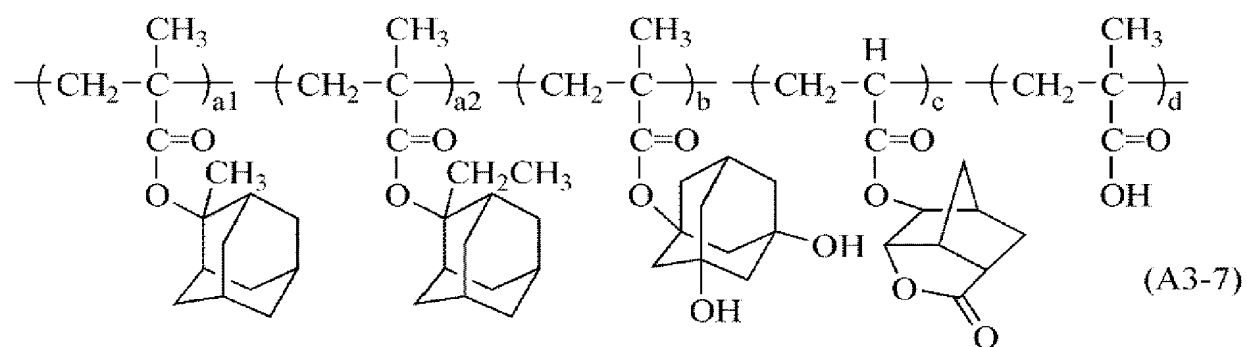
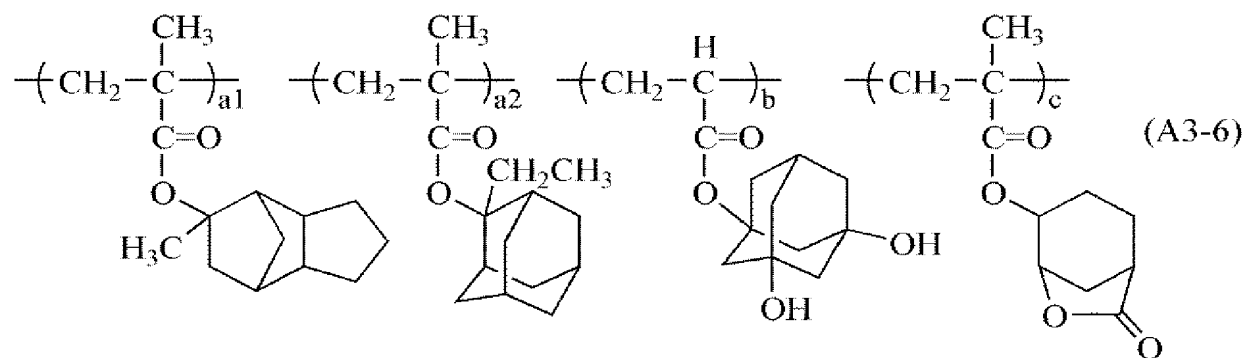
<EMI ID=000072 HE=227 WI=150 LX=0200 LY=0200>

[0217]

[Formula 74]



[Formula 75]



[0219]

[Table 1]

表 1

樹脂	組成比 (モル比)				重量平均 分子量	分散度
	a	b	c	d		
A1-2	48	24	28	-	12700	2.4
A1-3	51	26	23	-	9750	2.1
A1-4	43	20	37	-	11780	2.3
A1-5	49	13	10	28	9400	2.7
A1-6	45	19	36	-	9600	2.4
A1-7	38	20	34	8	9900	2.3
A1-8	47	20	33	-	9300	2.5
A1-9	44	21	35	-	8700	2.8
A1-10	45	28	27	-	9800	2.3
A2-1	39	21	40	-	8600	2.4
A2-2	41	22	37	-	8400	2.3
A2-3	48	19	23	-	9300	2.5
A2-4	49	24	27	-	10300	2.3
A2-5	37	22	41	-	9200	2.2
A2-6	43	29	28	-	11900	2.6
A2-7	32	19	41	8	9900	2.5
A2-8	35	33	32	-	9400	2.3
A2-9	33	20	38	9	9700	2.3
A2-10	36	36	28	-	10700	2.6

[0220]

[Table 2]

表 2

樹脂	組成比 (モル比)				重量平均 分子量	分散度
	a1	a2	b	c		
A1	32	8	21	40	9400	2.6
A2	28	9	22	41	8500	2.1
A3	32	6	21	41	7600	2.1
A4	29	24	22	25	8800	2.3
A5	30	20	24	26	10100	2.4
A6	7	33	20	40	8900	2.1
A7	9	35	19	37	9900	2.4
A8	30	12	23	35	10600	2.5

[0221]

Examples 1-22 and the examples 1-2 of a comparison

(Preparation and evaluation of a positive-resist constituent constituent)

Resin compounded in the above-mentioned synthetic example as shown in Table 3 (a total of 2g),

Photo-oxide generating agent (loadings were shown in Table 3),

Organic base nature compound (4mg),

Surfactant (10mg)

It blended, and after dissolving in the solvent shown with becoming solid content 11 mass % in Table 2, it filtered by the 0.1-micrometer microfilter and the positive-resist constituent of examples 1-12 and the example 1 of a comparison was prepared. In addition, the ratio in the case of two or more use about each component in Table 3 is a mass ratio.

[0222]

Brewer the product made from Science — ARC-29A-8 were applied by the thickness of 78nm on the silicon wafer using the spin coater, and after drying, the positive type photoresist constituent obtained above on it was applied, desiccation and about 0.3-micrometer positive type photoresist film were produced for 90 seconds at the temperature (SB) shown in Table 2, and it exposed to it with the ArF excimer laser (the wavelength of 193nm, ArF stepper by the ISI company of NA=0.6). It carried out for 90 seconds at the temperature (PEB) which shows the heat-treatment after exposure in Table 2, the rinse was carried out with development and distilled water in the tetramethylammonium hydroxide water solution of 2.38 mass %, and the resist pattern profile was obtained.

[Exposure margin evaluation]

About each resist, the mask size 180nm (pitch 540nm) contact hole pattern was exposed, and light exposure reproducing the hole size of 140nm was made into the optimal light exposure (Eopt). And the minimum light exposure reproducing 135nm**10% hole size was set to Emin, the maximum light exposure was set to Emax, and the following ** were used as the exposure margin.

Exposure margin (%) = $(E_{max} - E_{min}) \times 100 / E_{opt}$

This evaluation result is shown in the following table 3.

[0223]

[Table 3]

表 3

	樹脂 A 1	樹脂 A 2	樹脂 A	酸発生剤	塩基性 化合物	界面 活性剤	溶剤	SB/PEB °C/°C	露光 マージン(%)
実施例 1	1 1.8g	1 0.2g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	7
実施例 2	1 1.2g	1 0.8g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	9
実施例 3	1 0.6g	1 1.4g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	120/120	9
実施例 4	1 0.1g	1 1.9g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	120/120	6
実施例 5	2 1.3g	2 0.7g		I-I 41mg	1	W5	S1/S2 =60/40	125/125	7.5
実施例 6	3 1.5g	3 0.5g		A2I-71 79mg	3	W5	S1/S2 =60/40	130/130	8
実施例 7	4 1.4g	4 0.6g		A2I-70/I-6 55mg/16mg	4	W5	S1/S2 =60/40	130/130	8
実施例 8	5 0.4g	5 1.6g		A2I-73 80mg	5	W2	S1/S4 =60/40	120/120	8.5
実施例 9	6 1.2g	6 0.8g		A2I-18/I-24 51mg/15mg	6	W3	S1/S4 =60/40	125/125	8
実施例 10	7 1.1g	7 0.9g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	11
実施例 11	7 1.2	8 0.8g		A2I-70 75mg	2	W1	S1/S2 =60/40	125/125	10.5
実施例 12	8 1.3g	7 0.7g		A2I-70 75mg	2	W1	S1/S2 =60/40	125/125	10

[Table 4]

(表 3 つづき)

	樹脂 A 1	樹脂 A 2	樹脂 A	酸発生剤	塩基性 化合物	界面 活性剤	溶剤	SB/PEB °C/°C	露光 マージン(%)
実施例 13	9 0.6g	9 1.4g		A2I-18 73mg	2	W5	S1/S4 =60/40	125/125	8.5
実施例 14	10 1.2g	10 0.8g		A2I-70/I-24 55mg/15mg	2	W4	S1	130/130	8
実施例 15		1 2g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	9
実施例 16		2 2g		A2I-30/I-24 55mg/15mg	2	W5	S1/S3 =95/5	125/125	8
実施例 17		3 2g		A2I-70/I-8 55mg/12mg	2	W5	S5/S6 =60/40	125/125	9
実施例 18		4 2g		A2I-70/I-23 55mg/11mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	8.5
実施例 19		5 2g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S3 =95/5	125/125	7.5
実施例 20		6 2g		A2I-72/I-11 55mg/12mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	8.5
実施例 21		7 2g		A2I-71/I-24 55mg/15mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	9.5
実施例 22		8 2g		A2I-70 75mg	2	W1	S1/S2 =60/40	125/125	7.5
比較例 1	2 2g			I-1 38mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	5
比較例 2		8 2g		I-1 38mg	2	W5	S1/S2 =60/40	120/120	4

[0224]

The notation of each component in Table 3 shows the following.

[Surfactant]

W1: Megger fuck F176 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) (fluorine system)

W2: Megger fuck R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

(A fluorine and silicone system)

W3: Polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

W4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether

W5: Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

[0225]

[A basic compound]

1: N and N-dihydroxy ethylaniline

2: N and N-dibutyl aniline

3: Trioctylamine

4: Triphenyl imidazole

5: Antipyrin

6: 2, 6-diisopropyl aniline

[0226]

[Solvent]

S1: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate

S2: Propylene glycol monomethyl ether

S3: Gamma-butyrolactone

S4: Cyclohexanone

S5: Ethyl lactate

S6: Butyl acetate

*****.

[0227]

From the result of Table 3, the constituent of this invention is understood that the pattern fluctuation depending on light exposure is small, and an exposure margin is large.

[0228]

[Effect of the Invention]

By this invention, the positive-resist constituent which was excellent in the exposure margin property can be offered in formation of a contact hole pattern.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-341247

(P2004-341247A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷G03F 7/039
H01L 21/027

F1

G03F 7/039 601
H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願2003-137840 (P2003-137840)
(22) 出願日 平成15年5月15日(2003.5.15)(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100090343
弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用するマイクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術における課題を達成すべく、露光マージンの優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】特定の繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂(A1)及び別の特定の繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂(A2)、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)、及び溶剤(C)を含有するポジ型レジスト組成物、または、特定の繰り返し単位、及び別の特定の繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂(A3)、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)、及び溶剤(C)を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

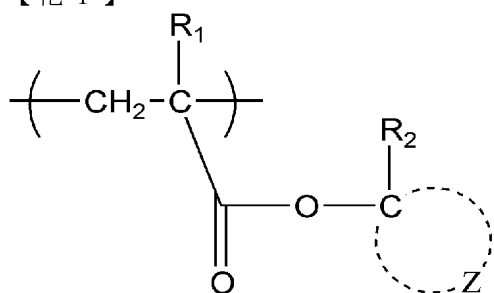
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

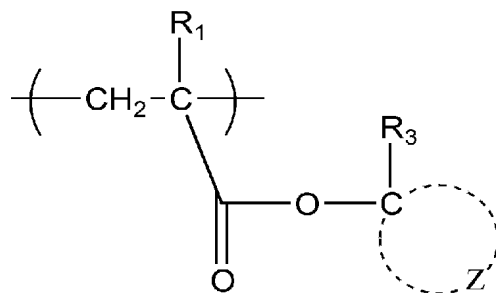
下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂（Ａ１）、
 下記一般式（２）で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂（Ａ２）、
 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）、及び
 溶剤（Ｃ）
 を含有するポジ型レジスト組成物。

【化１】

10



(1)



(2)

20

式（１）および式（２）において、

R_1 は水素原子またはメチル基を表す。

R_2 は置換基を有していてもよいメチル基を表す。

R_3 は炭素数 2 ～ 10 のアルキル基を表す。

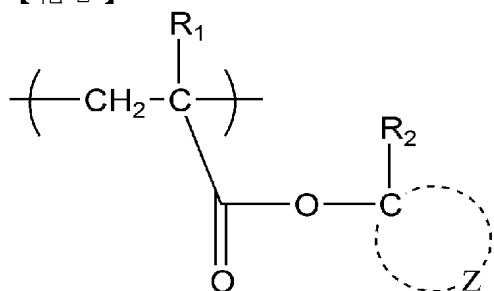
Z は、炭素原子と共に脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

【請求項 2】

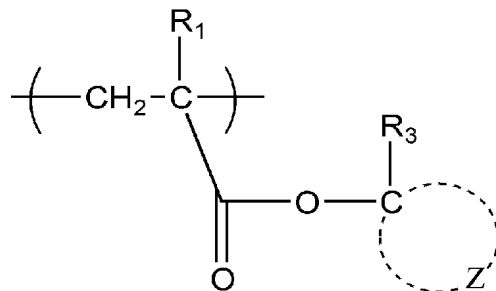
下記一般式（１）で表される繰り返し単位、及び下記一般式（２）で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂（Ａ）、
 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）、及び
 溶剤（Ｃ）
 を含有するポジ型レジスト組成物。

30

【化２】



(1)



(2)

40

式（１）および式（２）において、

R_1 は水素原子またはメチル基を表す。

R_2 は置換基を有していてもよいメチル基を表す。

R_3 は炭素数 2 ～ 10 のアルキル基を表す。

Z は、炭素原子と共に脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

【請求項 3】

50

さらに、有機塩基性化合物（D）及び界面活性剤（E）を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

樹脂（A1）及び樹脂（A2）の少なくとも一方、または樹脂（A）が、カルボキシル基を含有する繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（XeCl、KrF、ArF等）を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。 20

【0003】

ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0004】

一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与方法も検討されている。

【0005】

また、特許文献1（特開平9-73173号公報）には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。 30

【0006】

特許文献2（特開平10-161313号公報）は、酸の作用により脱離しやすい保護基を有するアルカリ可溶性基を含む樹脂を用い、高感度を有しかつ安定したパターンニング特性向上させた化学増幅型レジスト材料を記載している。

特許文献3（特開2003-84438号公報）は、感度、解像度及びエッチング耐性を改良すべく、2つの異なる脂環基を有する繰り返し単位を含有する樹脂を記載している。

【0007】

以上のような遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。その一つにコンタクトホールパターン形成時に、露光量に依存してコンタクトホール径が変動し、露光マージンが狭いという問題があった。 40

【0008】

【特許文献1】

特開平9-73173号公報

【特許文献2】

特開平10-161313号公報

【特許文献 3】

特開 2003-84438 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、遠紫外光、とくに ArF エキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術における課題を解決するポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある、特に露光マージンを向上した遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【0011】

(1)

下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂 (A1)、

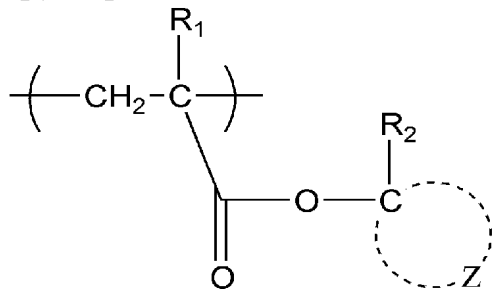
下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂 (A2)

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B)、及び
溶剤 (C)

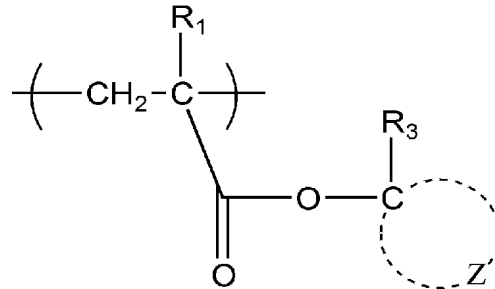
を含有するポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化 3】



(1)



(2)

【0013】

式 (1) および式 (2) において、

R₁ は水素原子またはメチル基を表す。

R₂ は置換基を有していてもよいメチル基を表す。

R₃ は炭素数 2～10 のアルキル基を表す。

Z は、炭素原子と共に脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

【0014】

(2)

下記一般式 (1) で表される繰り返し単位、及び下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂 (A)、
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B)、及び
溶剤 (C)

を含有するポジ型レジスト組成物。

【0015】

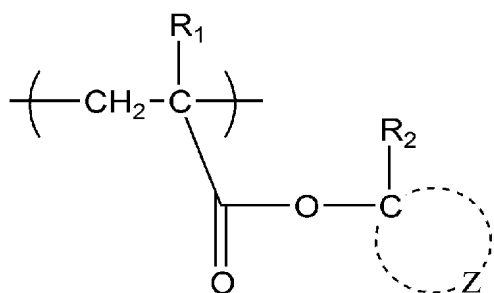
【化 4】

10

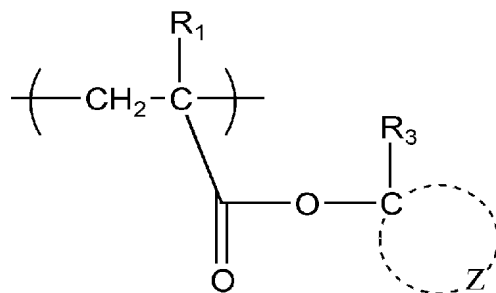
20

30

40



(1)



(2)

10

【0016】

式(1)および式(2)において、

R₁ は水素原子またはメチル基を表す。

R₂ は置換基を有していてもよいメチル基を表す。

R₃ は炭素数2～10のアルキル基を表す。

Zは、炭素原子と共に脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

【0017】

(3)

さらに、有機塩基性化合物(D)及び界面活性剤(E)を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のポジ型レジスト組成物。 20

(4)

樹脂(A1)及び樹脂(A2)の少なくとも一方、または樹脂(A)が、カルボキシル基を含有する繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

本発明において、基(原子団)の表記において、置換及び無置換を特に記していない場合は、置換及び無置換の両方を含む。例えば、単に「アルキル基」と記した場合、無置換のアルキルであってもよいし、置換基を有するアルキル基であってもよい。 30

【0019】

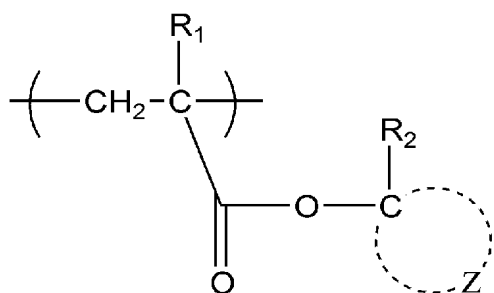
〔1〕酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(樹脂(A1)および樹脂(A2)または樹脂(A))

本発明のレジスト組成物が含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(酸分解性樹脂)は、一般式(1)で表される繰り返し単位と、一般式(2)で表される繰り返し単位を含有する。一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(2)で表される繰り返し単位とは、別々の樹脂に含まれていてもよいし、同じ樹脂に含まれていてもよい。

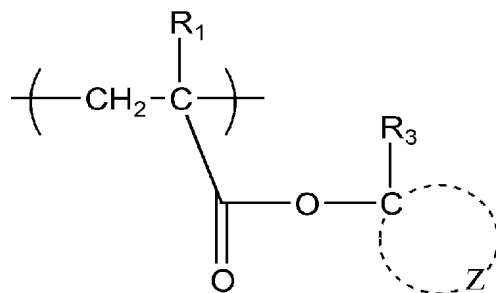
一般式(1)で表される繰り返し単位および一般式(2)で表される繰り返し単位が別々の樹脂に含まれる場合、一般式(1)で表される繰り返し単位を含む樹脂を樹脂(A1)、一般式(2)で表される繰り返し単位を含む樹脂を樹脂(A2)とする。両方を含む樹脂を、樹脂(A)とする。 40

【0020】

【化5】



(1)



(2)

10

【0021】

式(1)および式(2)において、

R_1 は水素原子またはメチル基を表す。

R_2 は置換基を有していてもよいメチル基を表す。

R_3 は炭素数2～10のアルキル基を表す。

Zは、炭素原子と共に脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

【0022】

R_2 のメチル基は置換基を有していてもよい。

R_3 の炭素数2～10のアルキル基は、直鎖型、分岐型または環状のいずれであってもよいが、直鎖型もしくは分岐型が好ましい。また、置換基を有していてもよい。 R_3 は、エチル基、プロピル基またはブチル基であることが好ましい。

20

【0023】

R_2 のメチル基および R_3 の炭素数2～10のアルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、 $-COOR_4$ (R_4 は炭素数1～10の直鎖、分岐または環状アルキル基を示す) で表される基等があげられる。

【0024】

Zと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個

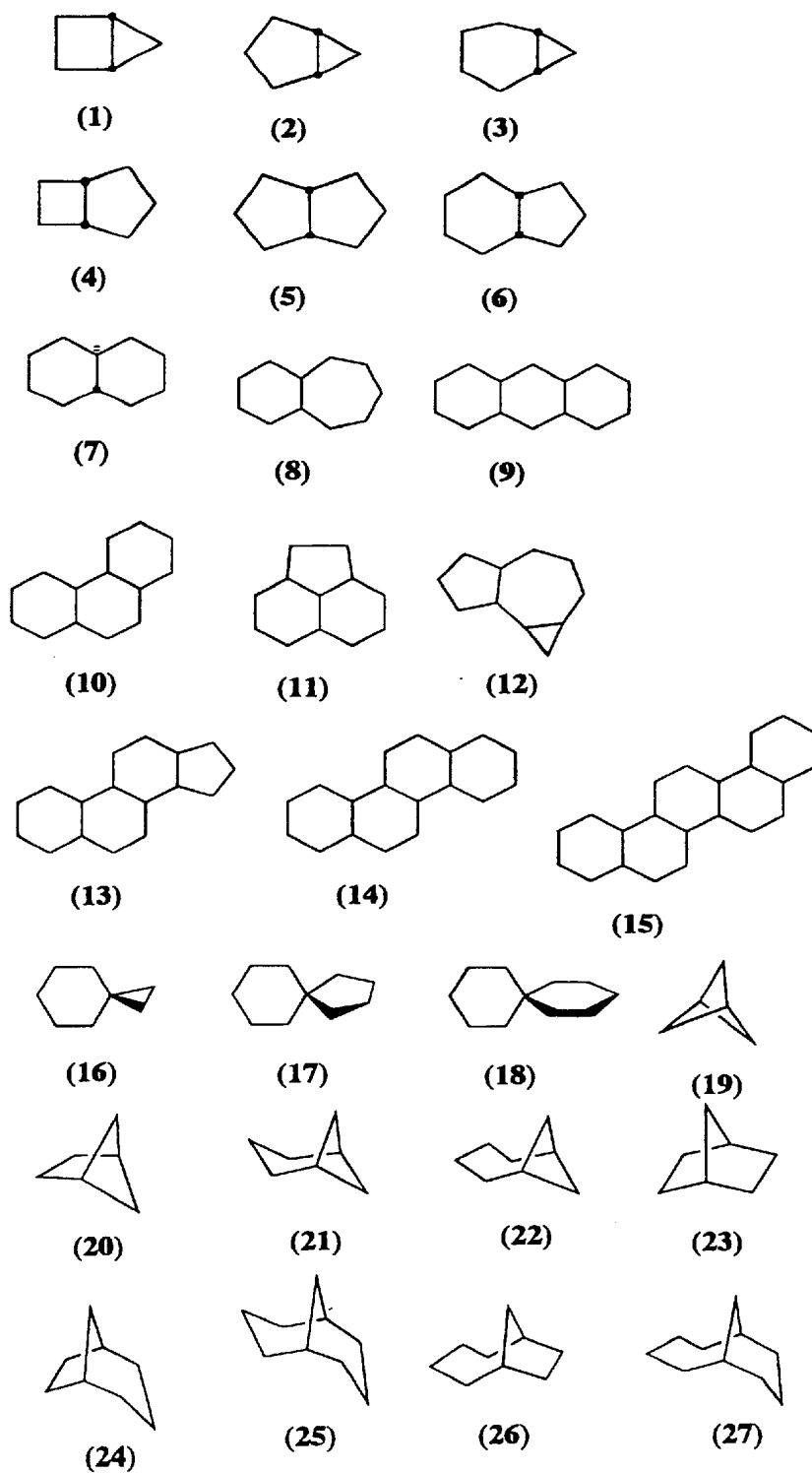
30

が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0025】

【化6】

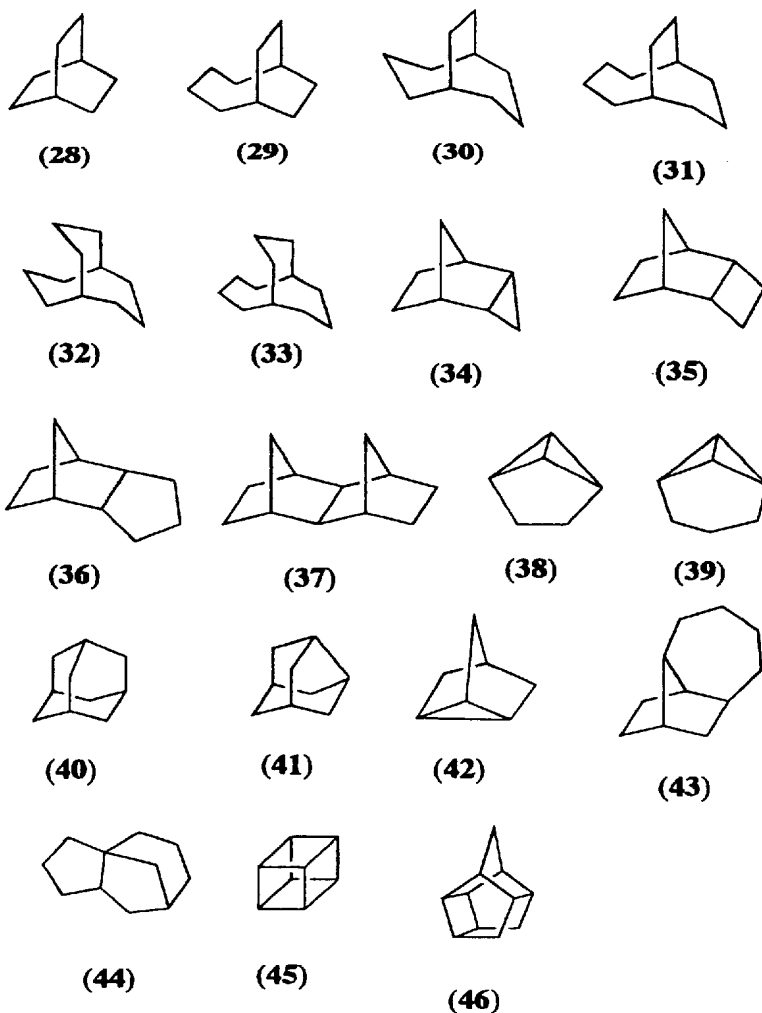


10

20

30

40



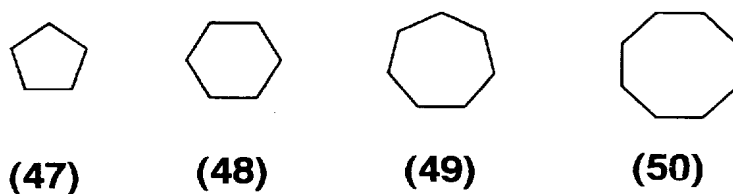
10

20

30

【 0 0 2 7 】

【 化 8 】



【 0 0 2 8 】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

40

【 0 0 2 9 】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低

50

級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

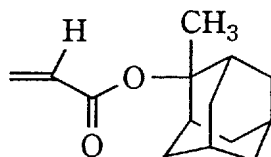
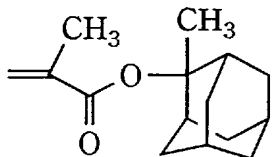
上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のものを挙げることができる。

【0030】

以下、一般式（1）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】

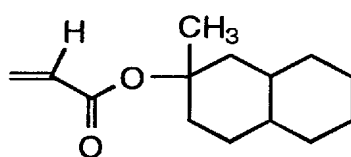
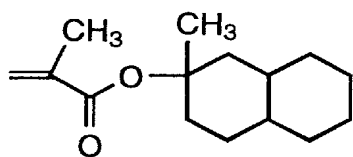
【化9】



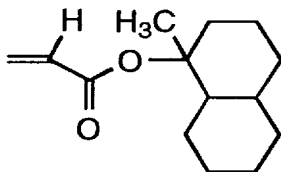
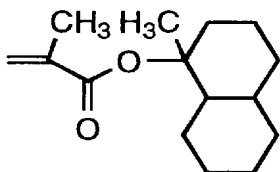
10

【0032】

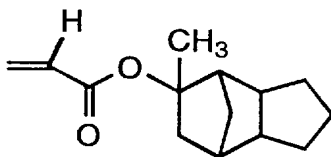
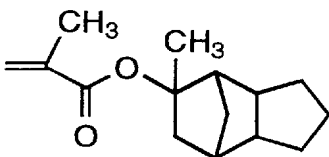
【化10】



20



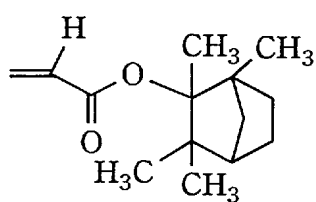
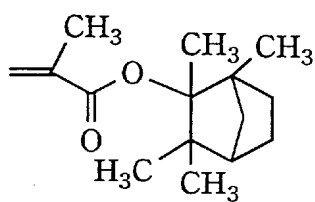
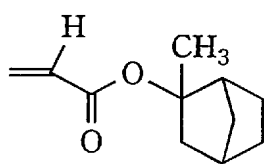
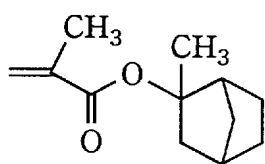
30



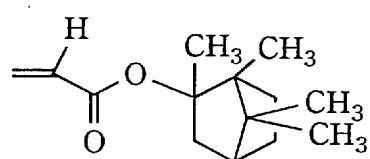
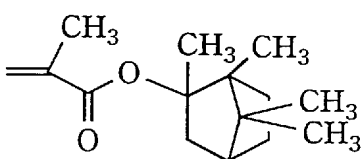
40

【0033】

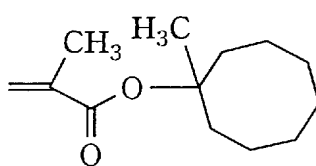
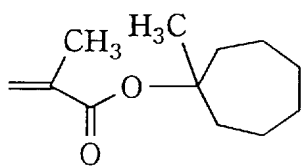
【化11】



10



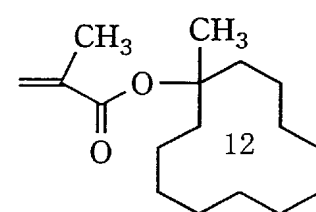
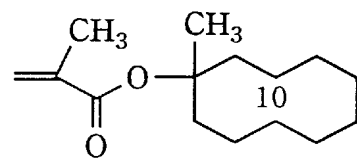
20



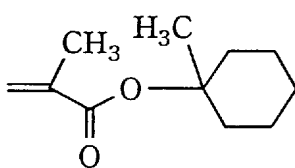
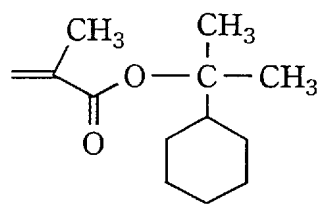
30

【 0 0 3 4 】

【 化 1 2 】



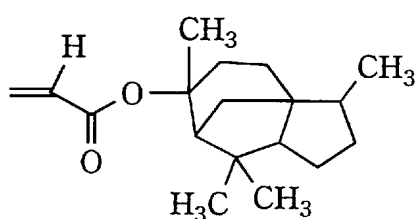
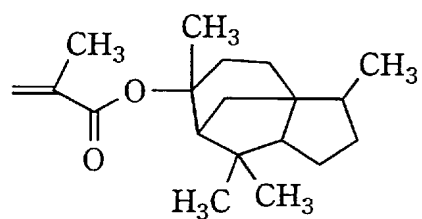
40



【 0 0 3 5 】

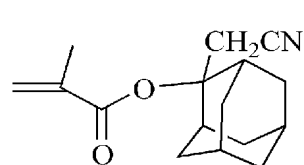
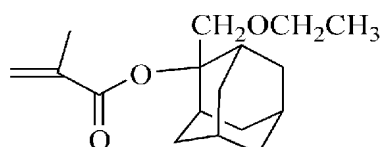
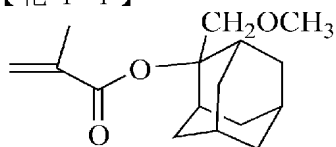
【 化 1 3 】

50

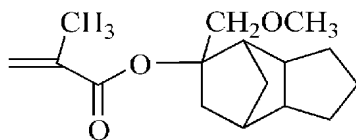
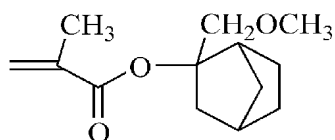


【 0 0 3 6 】

【 化 1 4 】



10



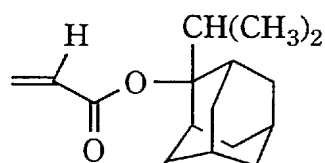
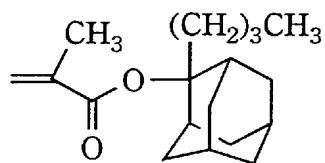
20

【 0 0 3 7 】

以下、一般式（２）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

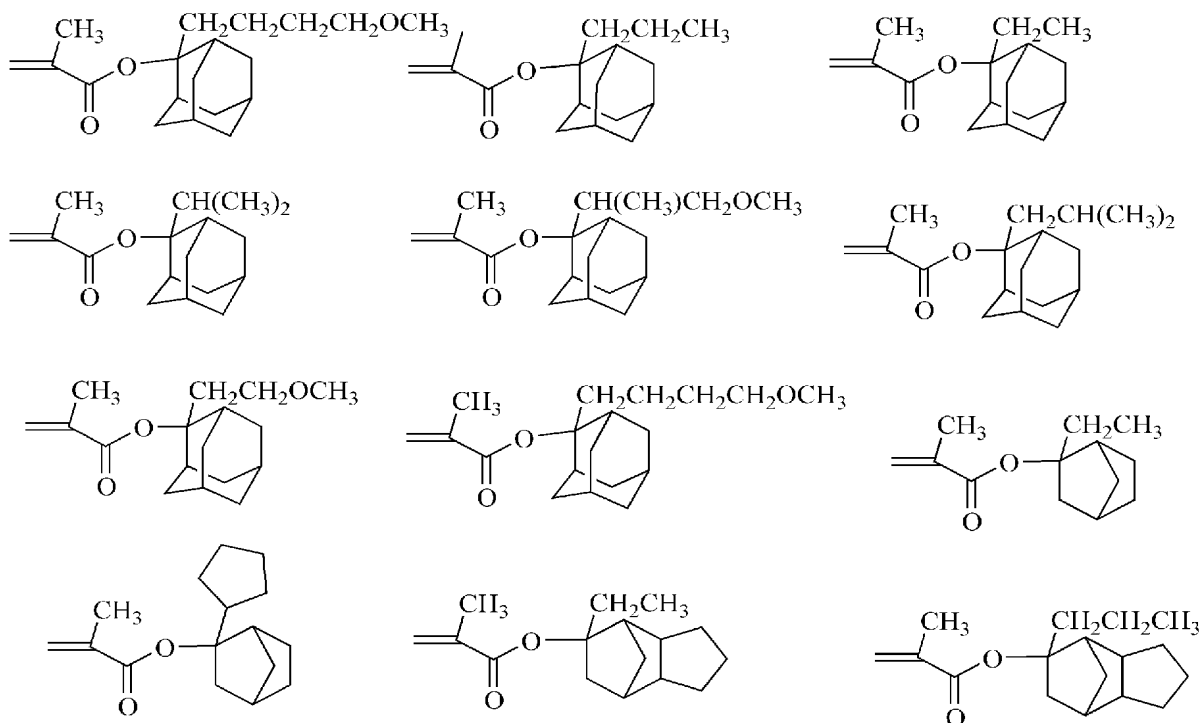
【 化 1 5 】



30

【 0 0 3 9 】

【 化 1 6 】



10

20

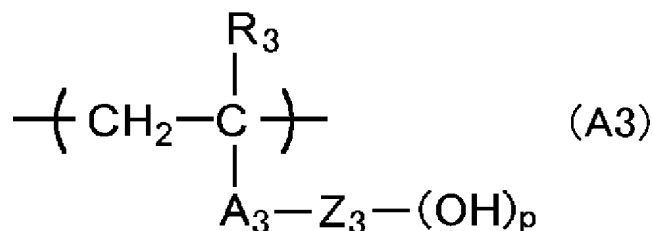
【0040】

本発明の樹脂（A1）及び樹脂（A2）または樹脂（A）は、上記式（1）及び（2）で表される繰り返し単位のほかに、様々な繰り返し単位を含有することができる。

含有し得る他の繰り返し単位のうち、特に好ましくは、下記式（A3）で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0041】

【化17】



30

【0042】

一般式（A3）において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。

A_3 は単結合又は2価の連結基を表す。

Z_3 は $p+1$ 価の脂環式炭化水素基を表す。

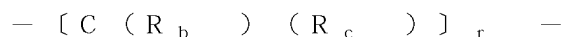
p は1～3の整数を表す。

即ち、 $-\text{Z}_3-(\text{OH})_p$ は、脂環式炭化水素基に水酸基が p 個置換した基を表す。

40

【0043】

A_3 の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、 R_b 、 R_c は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好まし

50

く、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

Z₃の脂環式炭化水素基としては、一般式（1）及び（2）におけるZが構成するとしての脂環式炭化水素基を挙げることができ、好ましい基についても同様である。

p個の水酸基は、Z₃の脂環式炭化水素基自体、及び、脂環式炭化水素が有する置換基部分のいずれで置換していてもよい。

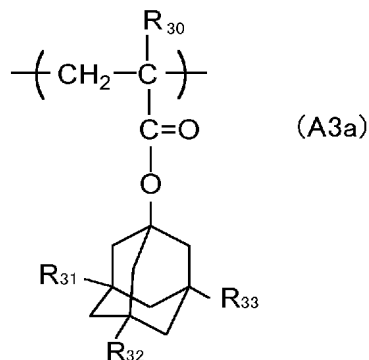
10

【0044】

尚、アンダー露光によるラインパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式（A3）で表される繰り返し単位として、下記一般式（A3a）で表される繰り返し単位が好ましい。

【0045】

【化18】



20

【0046】

一般式（A3a）中、R₃₀は、水素原子又はメチル基を表す。

30

R₃₁～R₃₃は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【0047】

また、アンダー露光によるホールパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式（A3a）で表される繰り返し単位において、R₃₁～R₃₃のうちの二つが水酸基であることが更に好ましい。

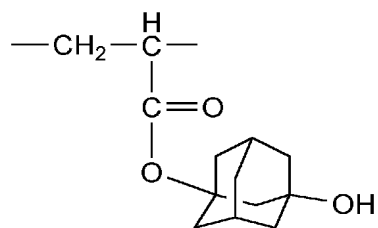
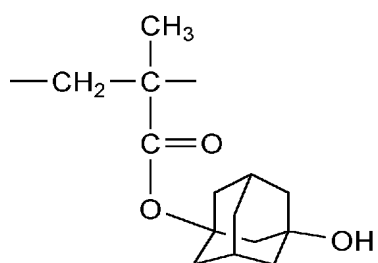
【0048】

以下に一般式（A3）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

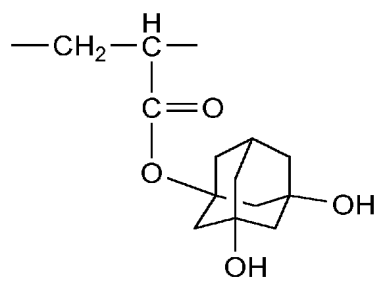
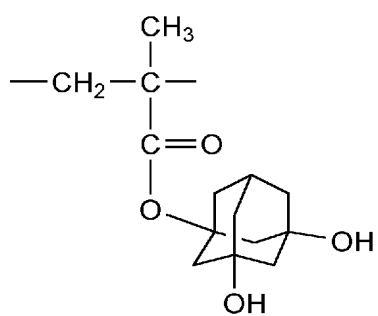
【0049】

40

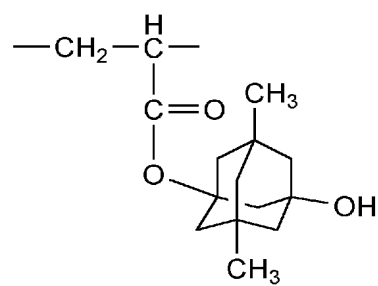
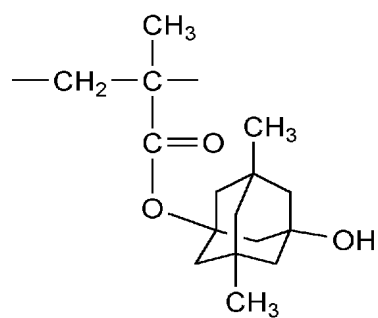
【化19】



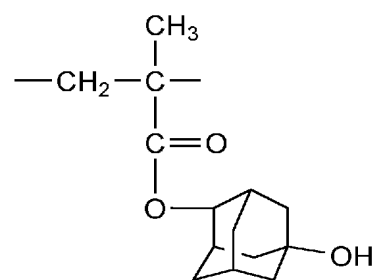
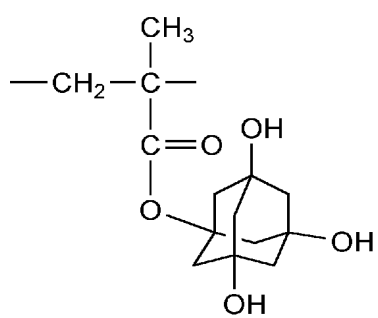
10



20



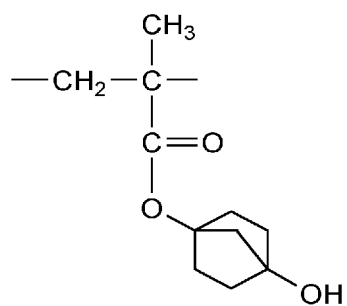
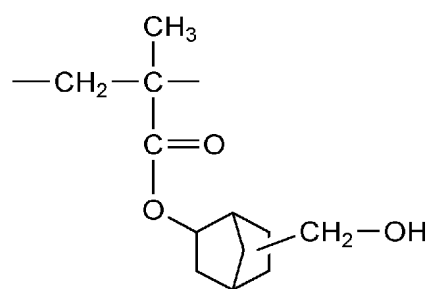
30



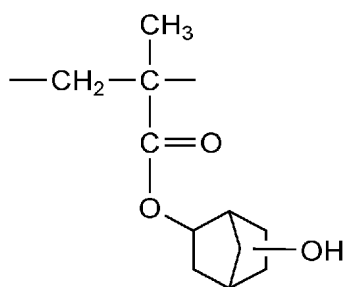
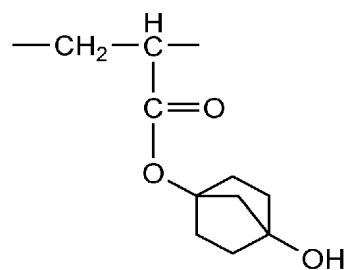
【 0 0 5 0 】

【 化 2 0 】

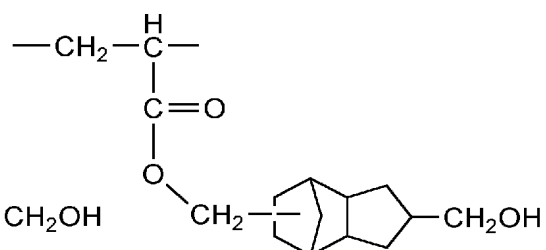
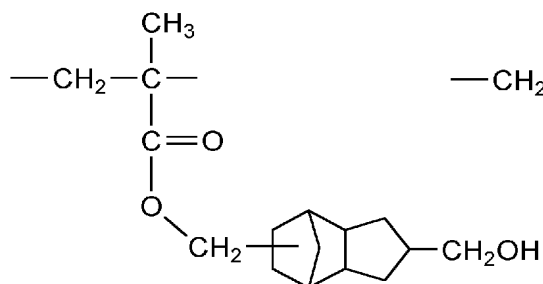
40



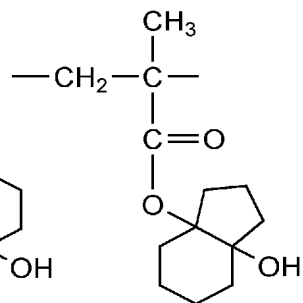
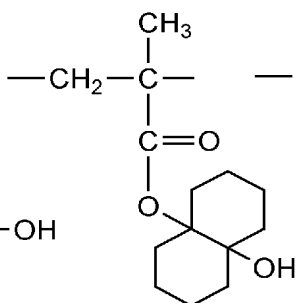
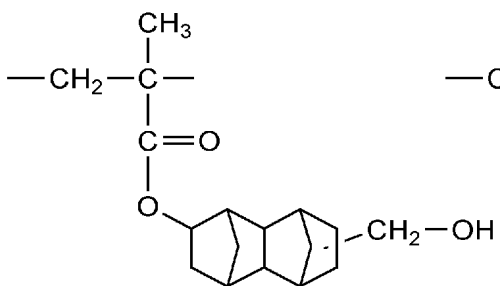
10



20

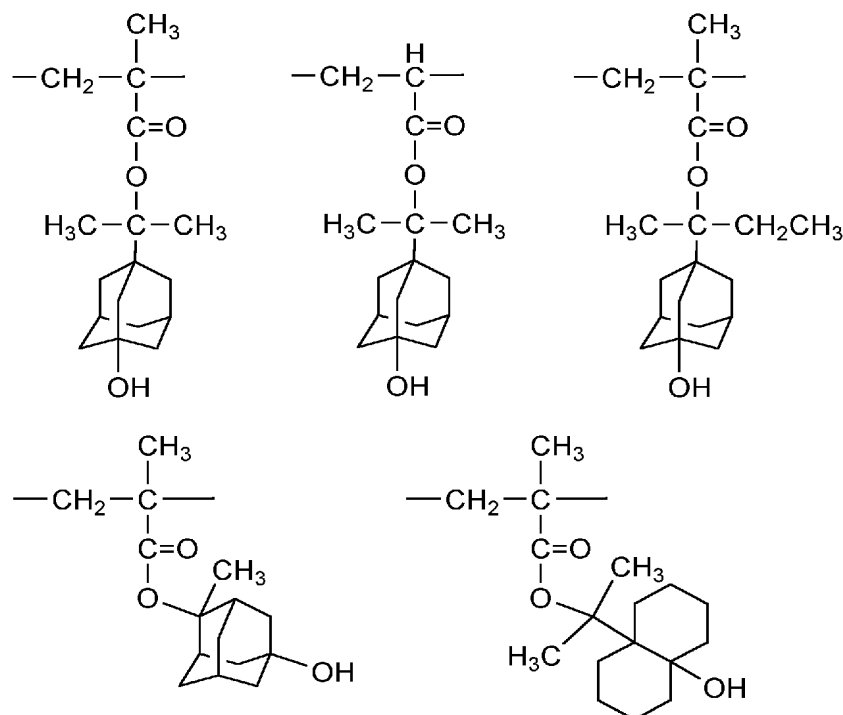


30



【 0 0 5 1 】

【 化 2 1 】



10

20

【 0 0 5 2 】

また、本発明の組成物に添加される樹脂は、エッチング時のホール変形を抑制する点で、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを有する繰り返し単位を挙げることができる。

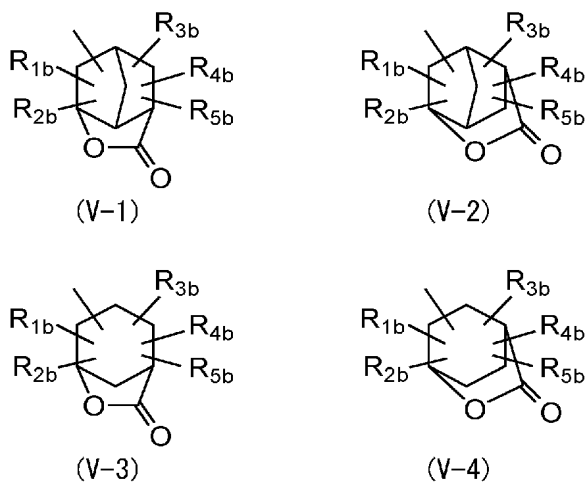
【 0 0 5 3 】

例えば、シクロヘキサンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式（V-1）及び（V-2）で表される基を有する繰り返し単位、ノルボルナンラクトンを有する繰り返し単位としては下記一般式（V-3）及び（V-4）で表される基を有する繰り返し単位、アダマンタンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式（V-1）で表される基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

30

【 0 0 5 4 】

【 化 2 2 】



40

50

【0055】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0056】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

10

【0057】

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3~8員環が挙げられる。

20

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0058】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2~5のアシル基、炭素数2~5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

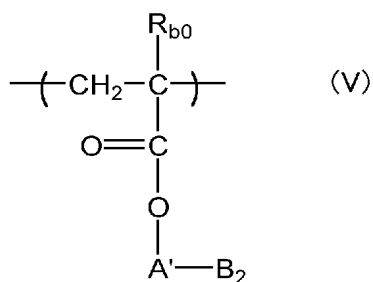
【0059】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

30

【0060】

【化23】



40

【0061】

一般式 (V) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1~4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げるこ

50

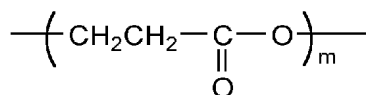
とができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

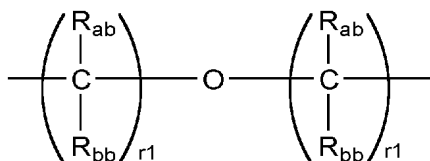
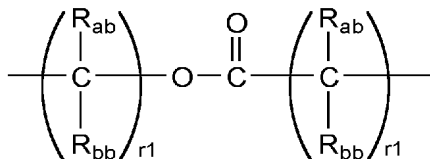
B_2 は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0062】

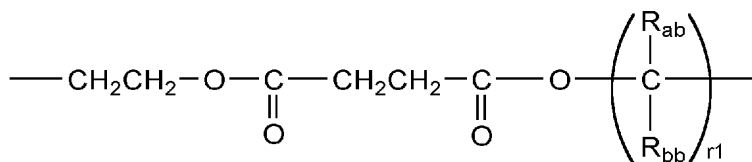
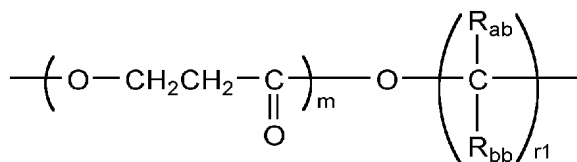
【化24】



10



20



30

【0063】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。

40

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

$r1$ は 1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数を表す。 m は 1 ~ 3 の整数、好ましくは 1 又は 2 を表す。

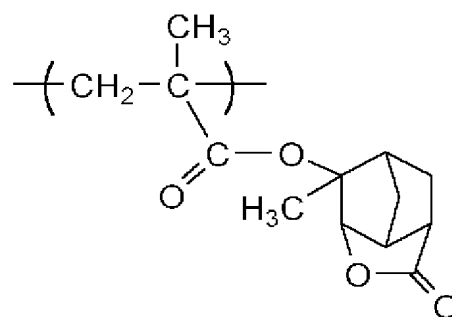
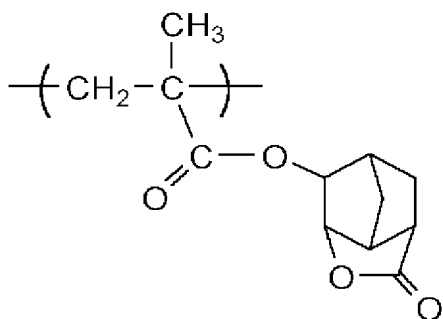
【0064】

以下に、一般式 (V) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

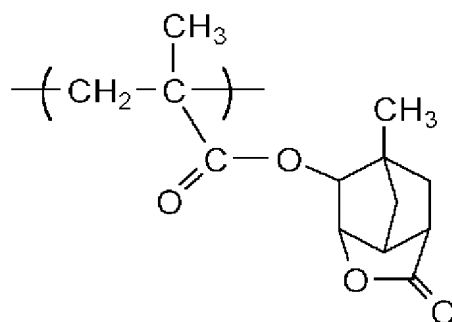
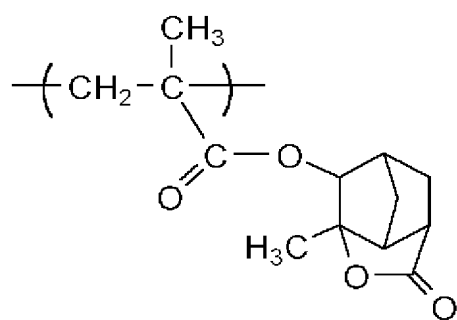
【0065】

50

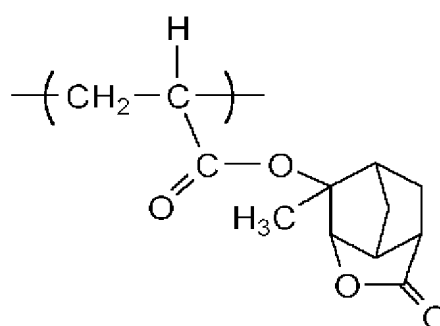
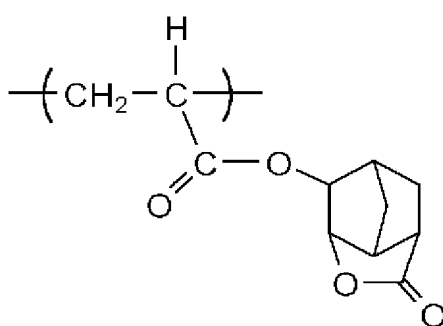
【化 2 5】



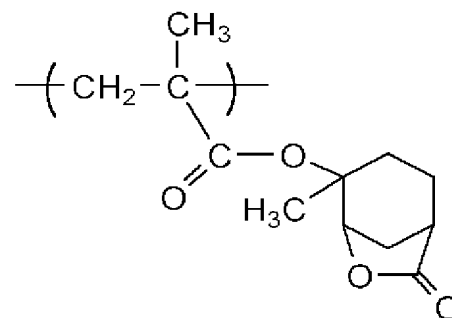
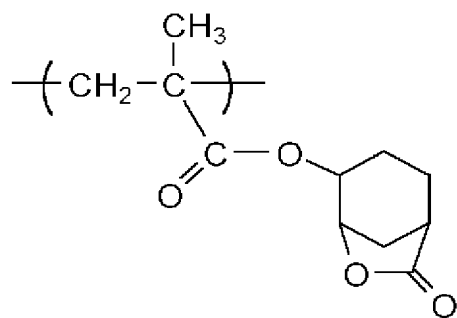
10



20



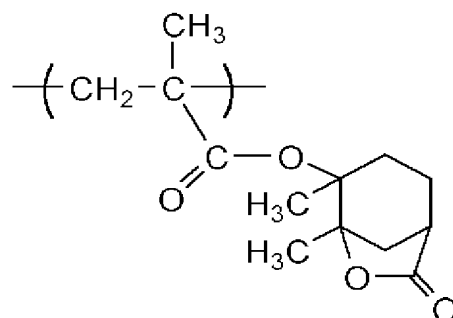
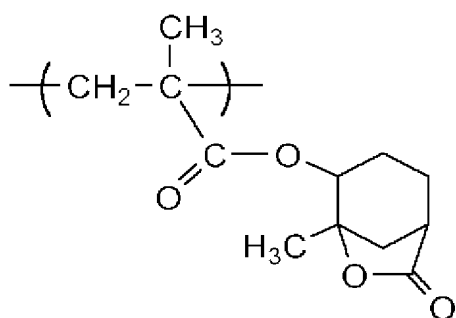
30



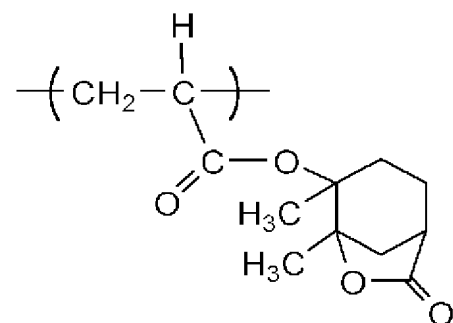
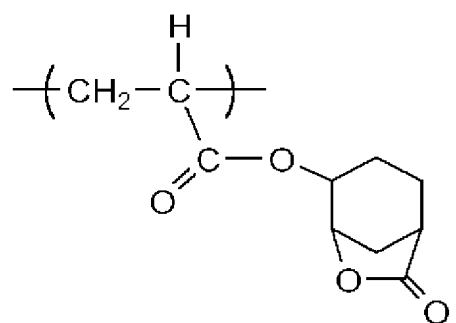
40

【 0 0 6 6 】

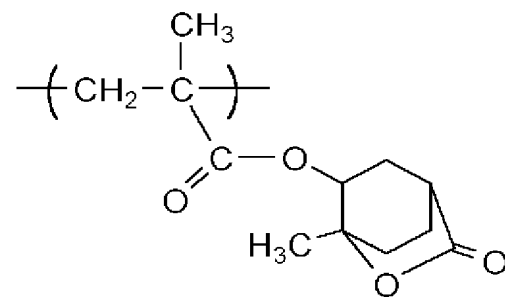
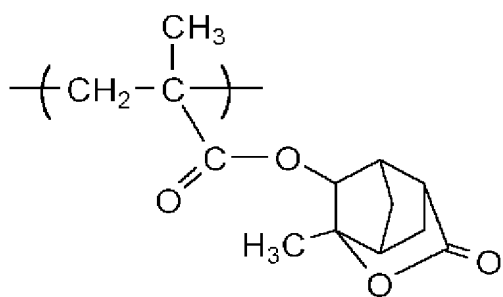
【化 2 6】



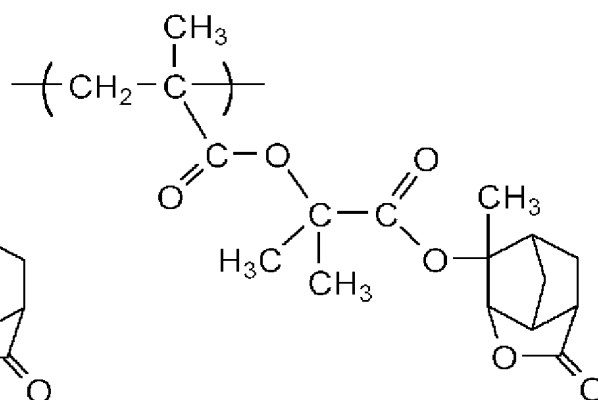
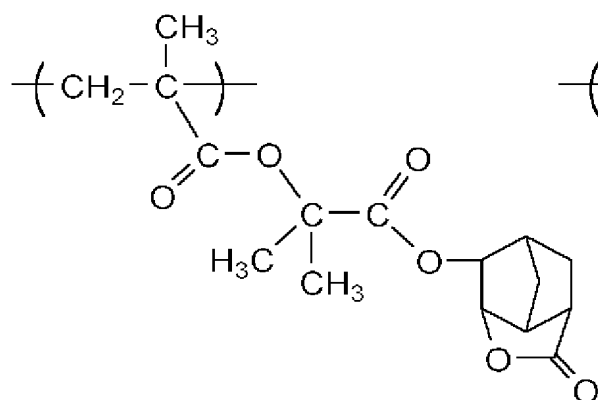
10



20



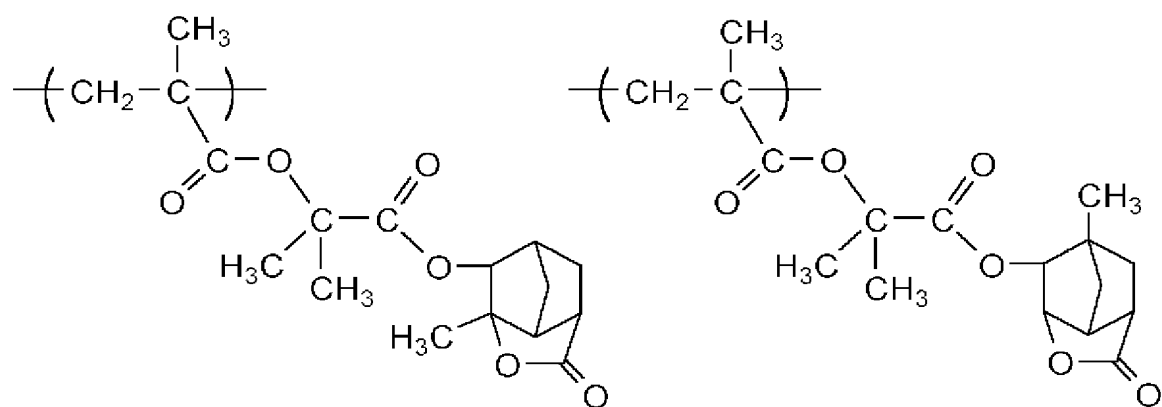
30



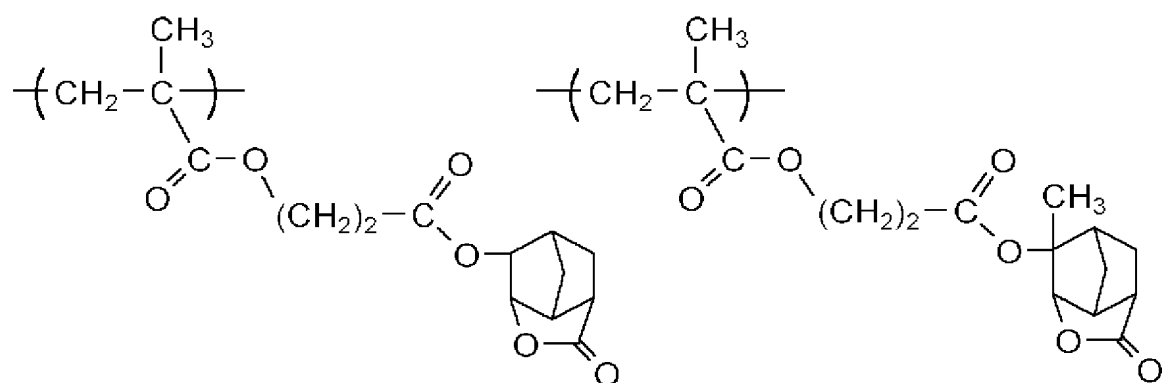
40

【 0 0 6 7 】

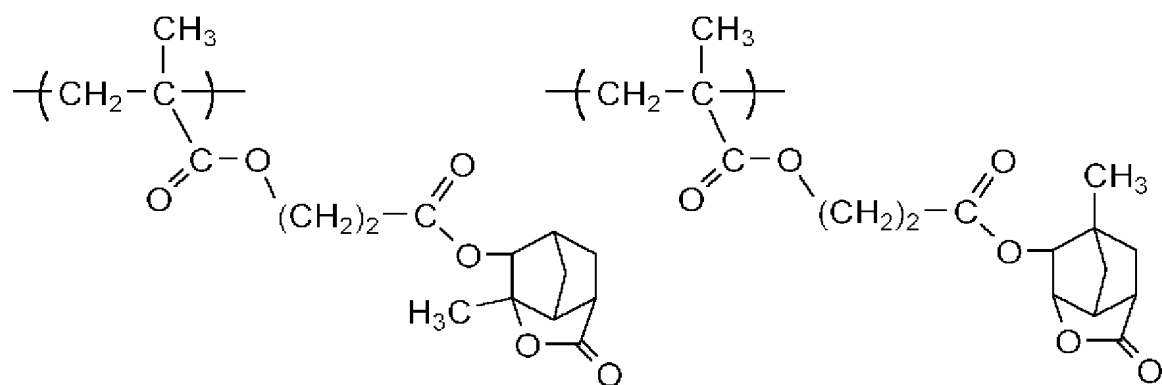
【 化 2 7 】



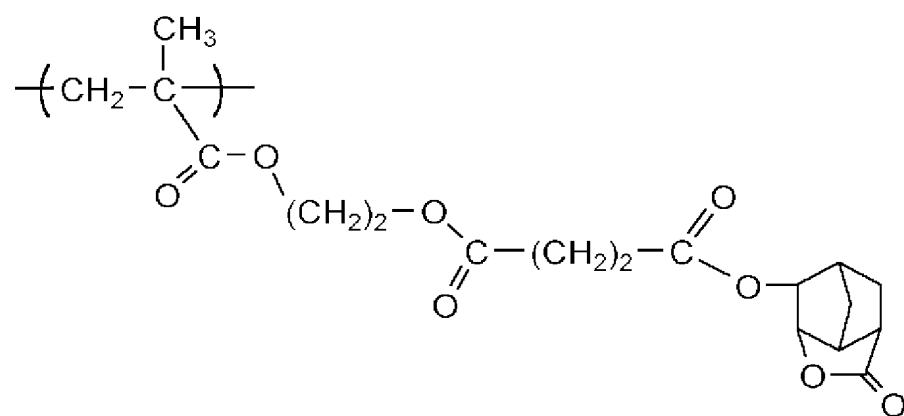
10



20



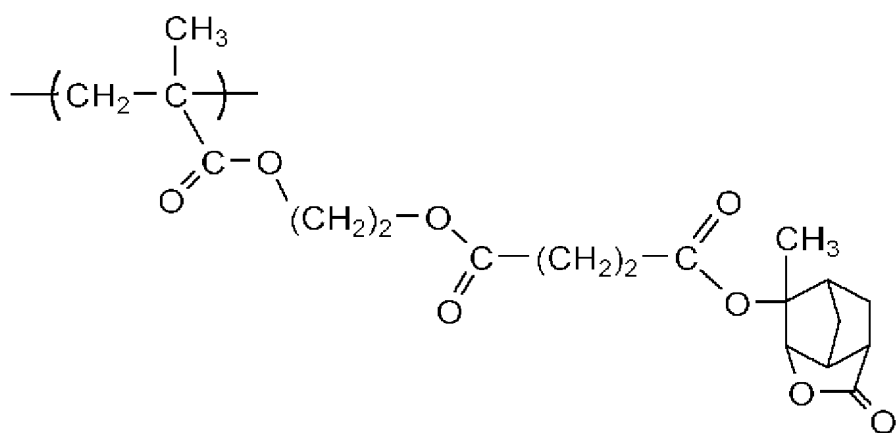
30



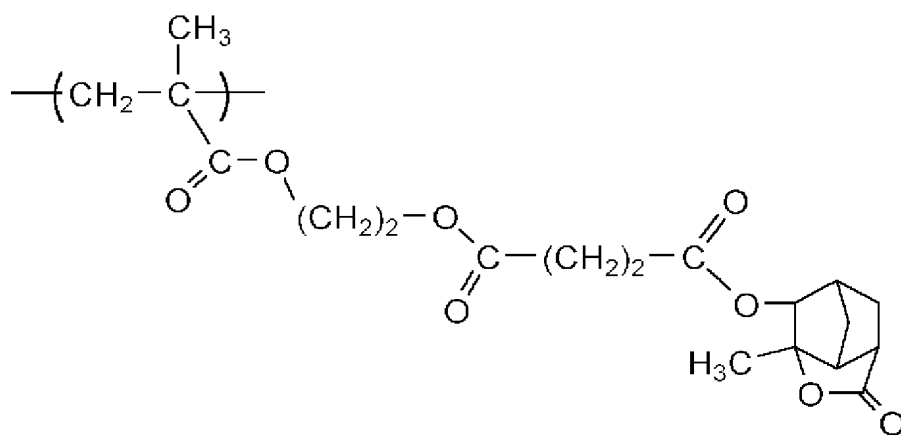
40

【 0 0 6 8 】

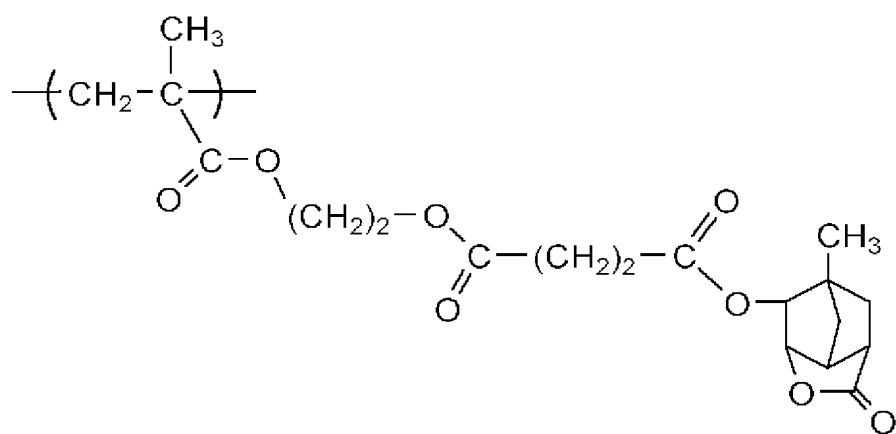
【 化 2 8 】



10



20

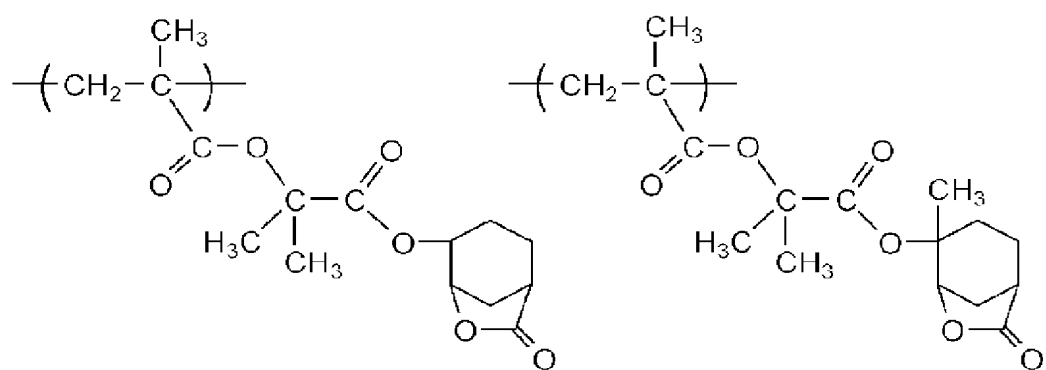


30

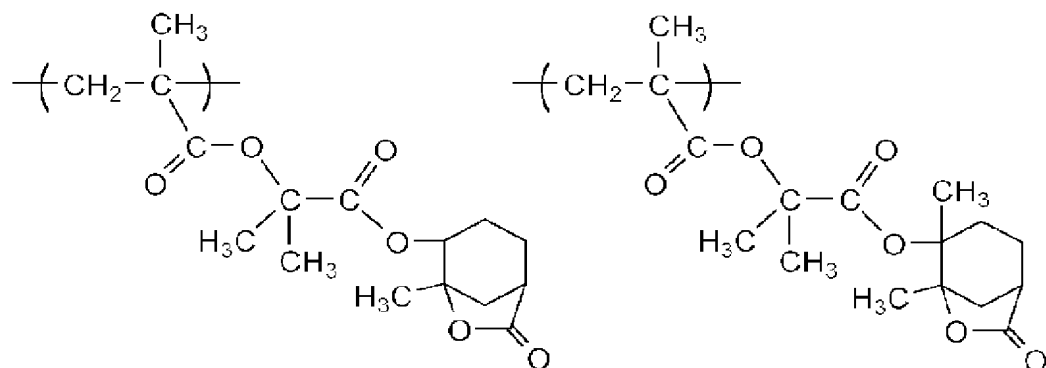
40

【 0 0 6 9 】

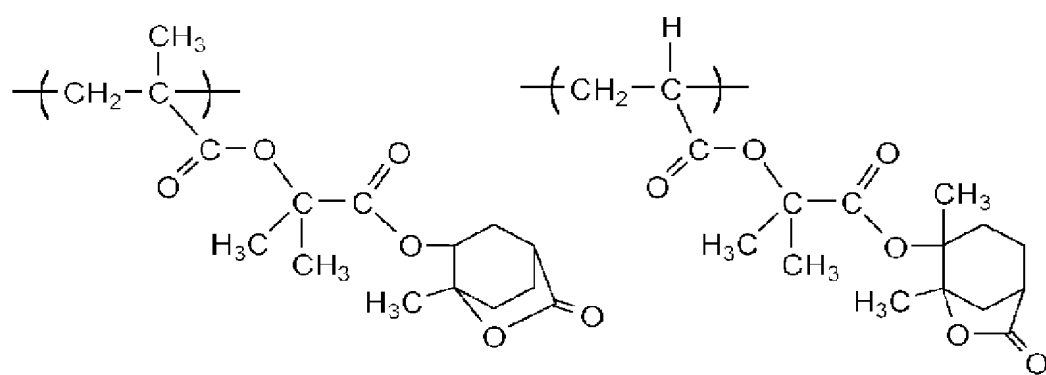
【 化 2 9 】



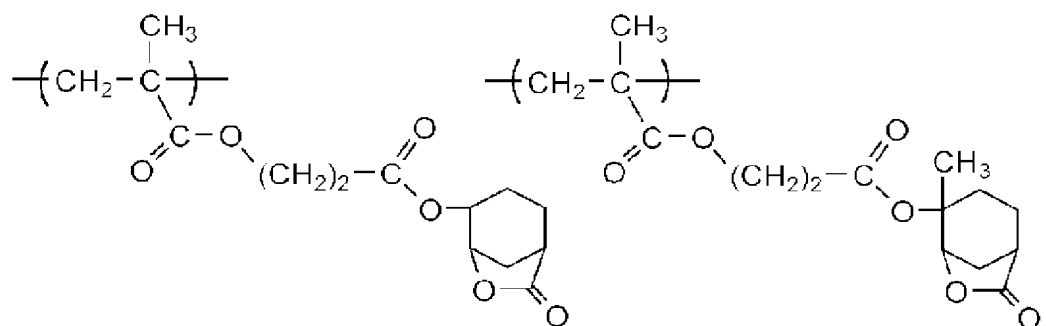
10



20



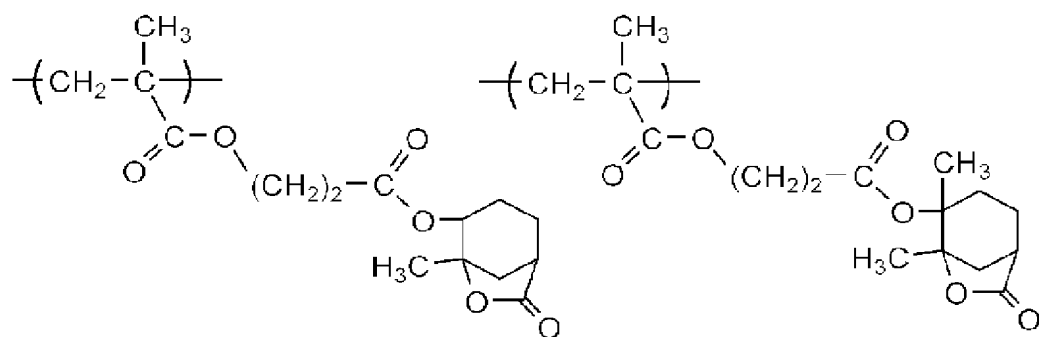
30



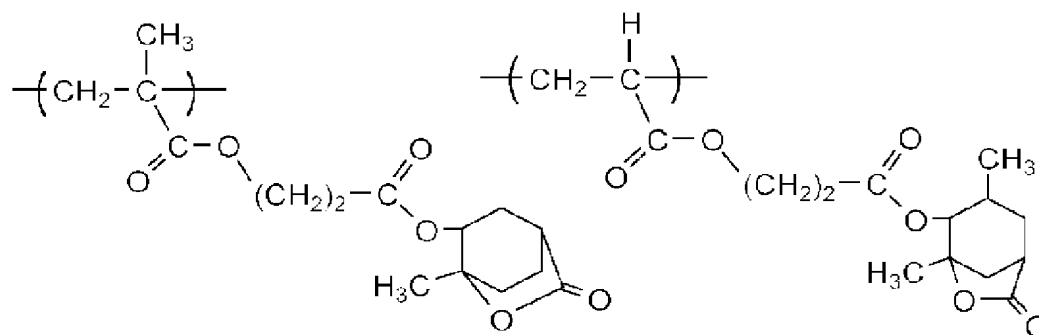
40

【 0 0 7 0 】

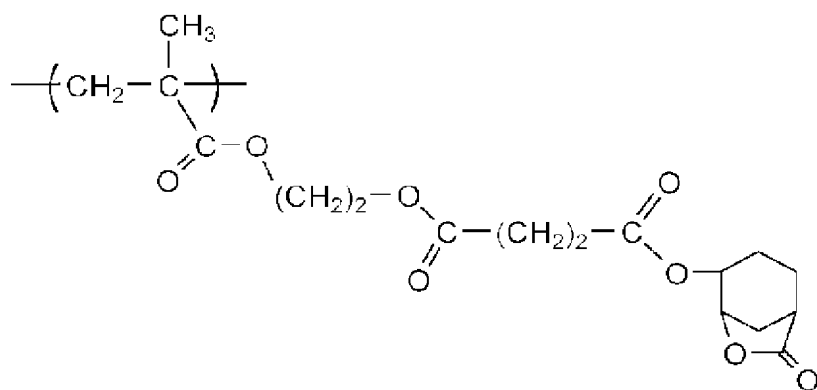
【 化 3 0 】



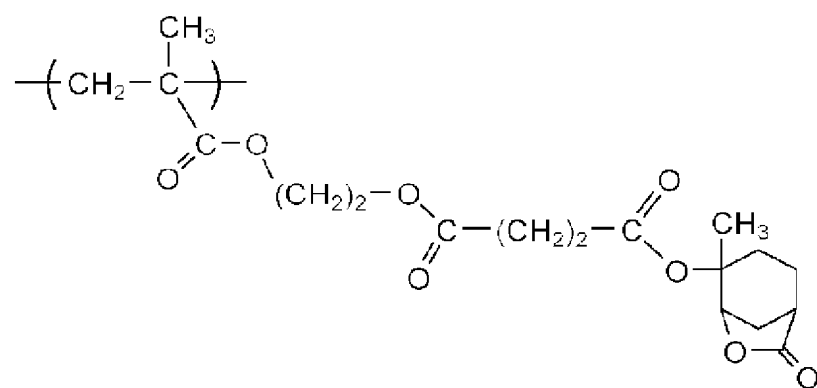
10



20



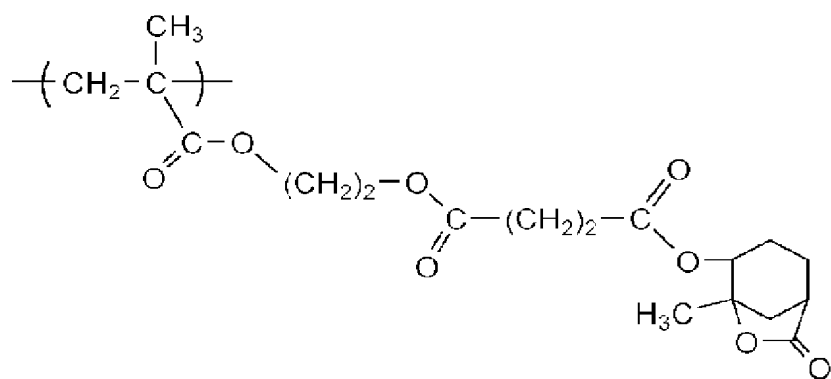
30



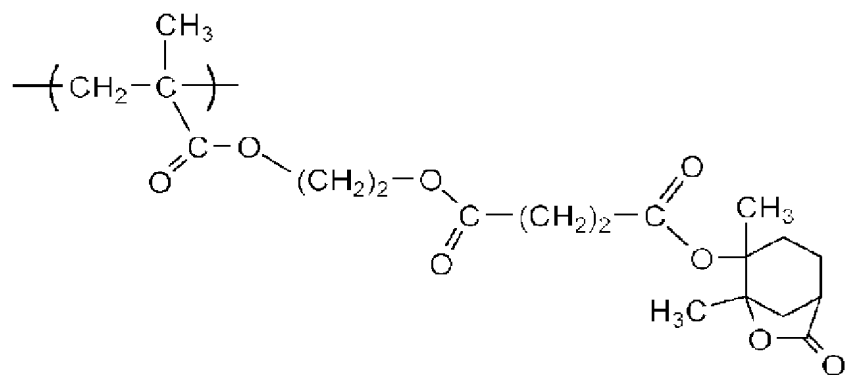
40

【 0 0 7 1 】

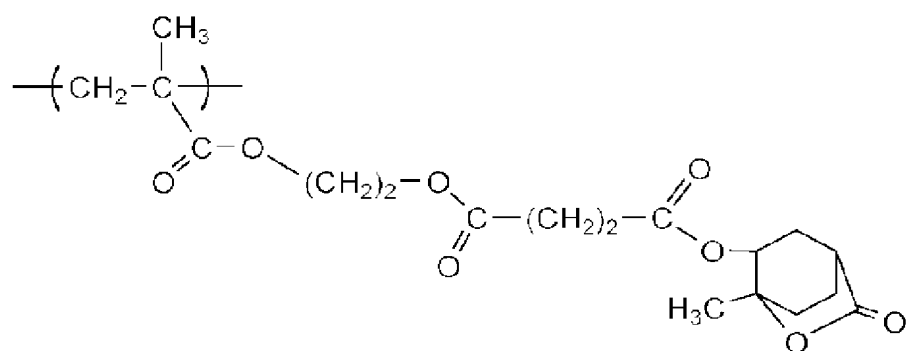
【 化 3 1 】



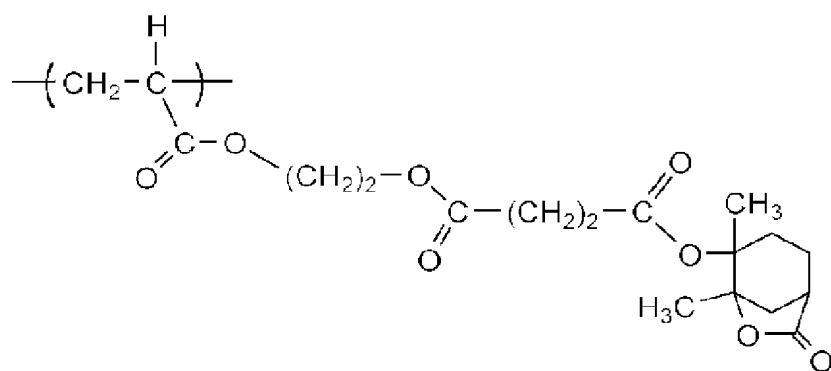
10



20



30



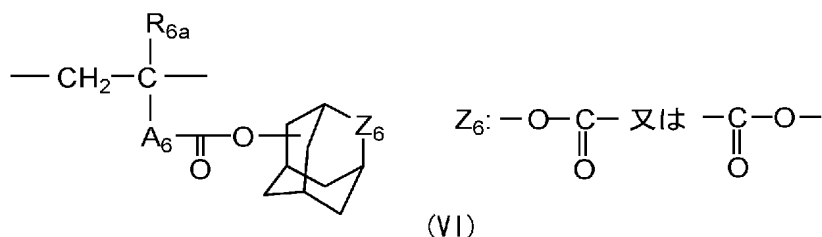
40

【 0 0 7 2 】

アダマンタンラク톤を有する繰り返し単位としては、下記一般式（V I）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

【 化 3 2 】



【0074】

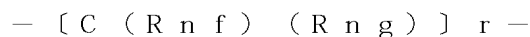
10

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0075】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数である。

20

【0076】

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

30

【0077】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～5）、アシル基（例えば、ホルミル基、ベンゾイル基）、アシロキシ基（例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基（ $-CONHSO_2CH_3$ 等）が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等で置換されていてもよい。

【0078】

一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

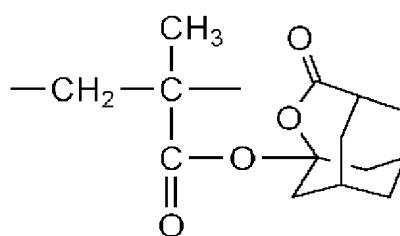
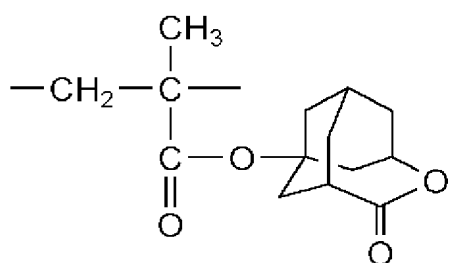
40

【0079】

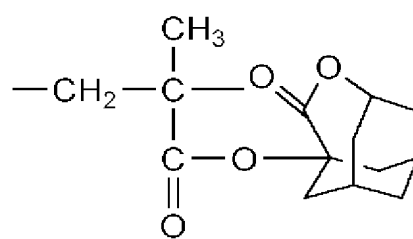
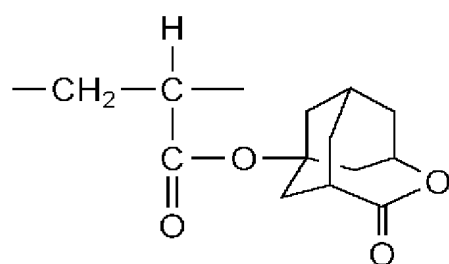
以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0080】

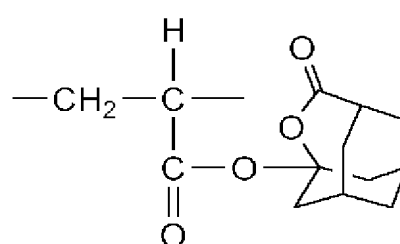
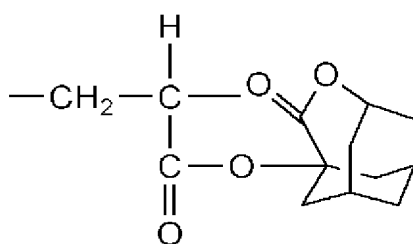
【化33】



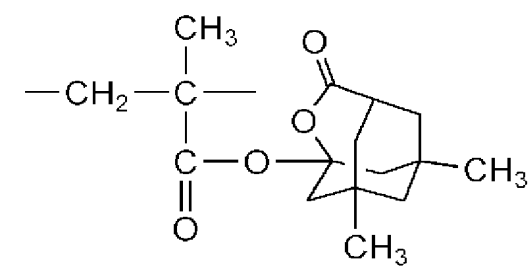
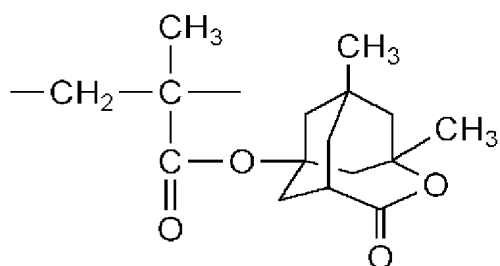
10



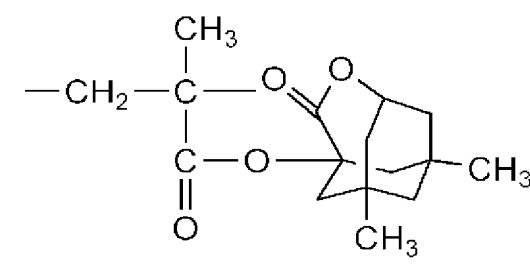
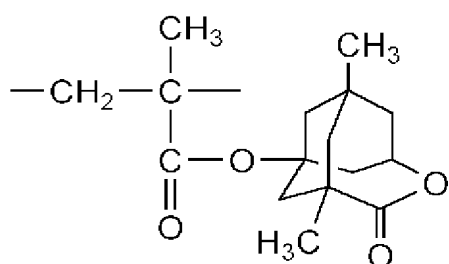
20



30

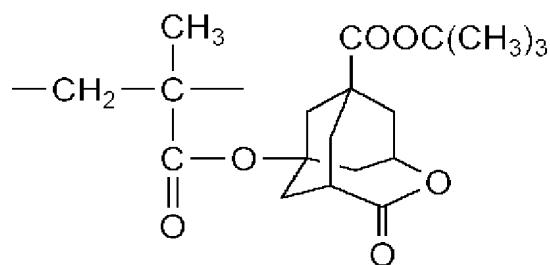
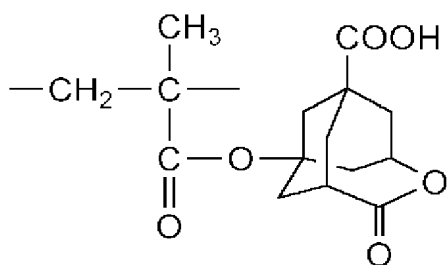


40

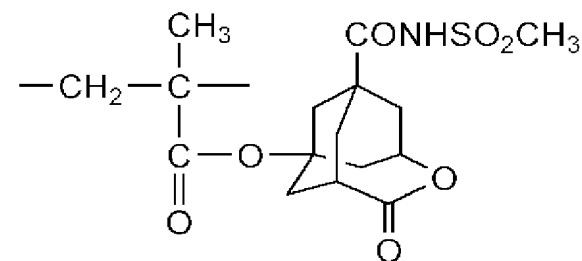
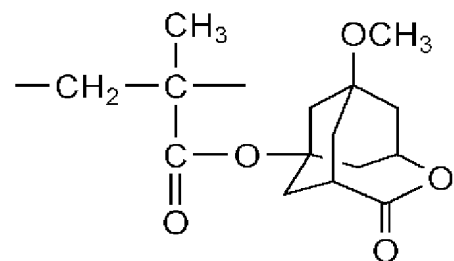
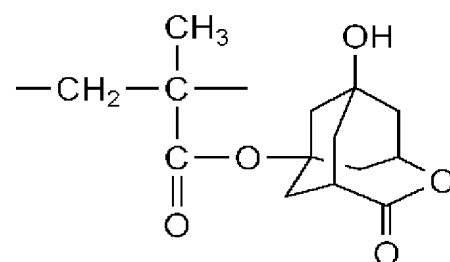
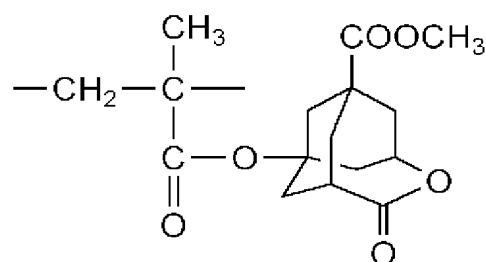


【 0 0 8 1 】

【 化 3 4 】



10



20

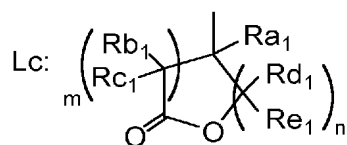
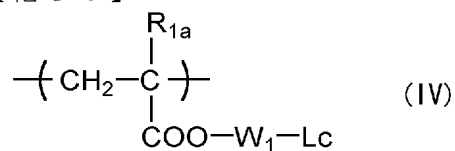
【0082】

本発明の樹脂は、更に下記一般式（IV）で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0083】

30

【化35】



40

【0084】

一般式（IV）中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 , Re_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m , n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0085】

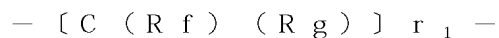
$\text{Ra}_1 \sim \text{Re}_1$ の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基

50

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0086】

一般式 (I V) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ

10

ピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

r_1 は 1～10 の整数である。

【0087】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シア

20

ノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコ

キシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

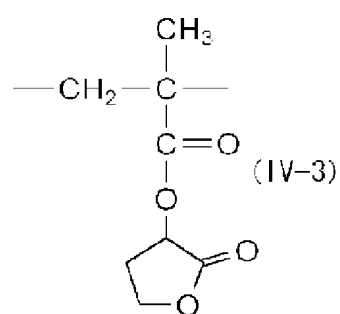
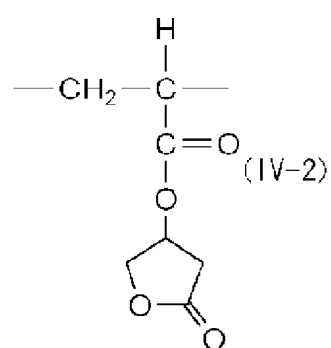
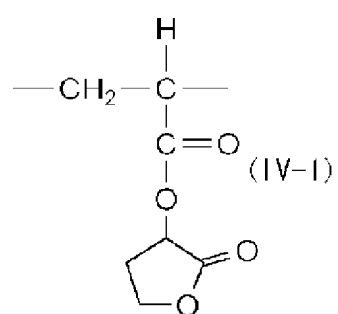
30

【0088】

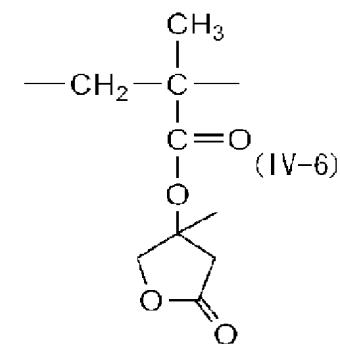
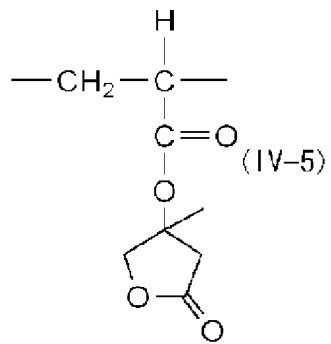
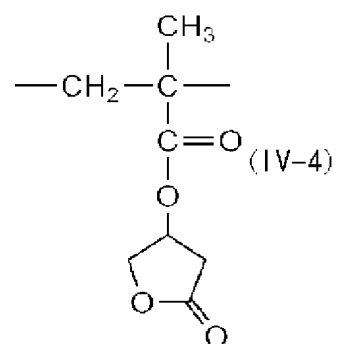
以下、一般式 (I V) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0089】

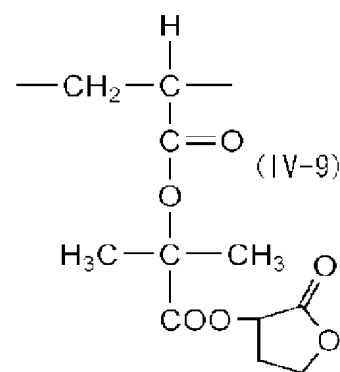
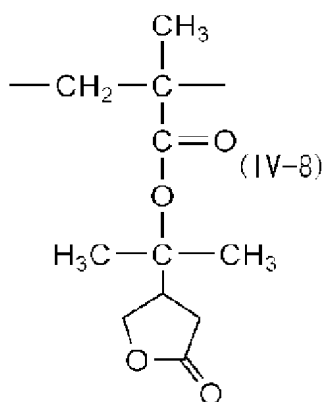
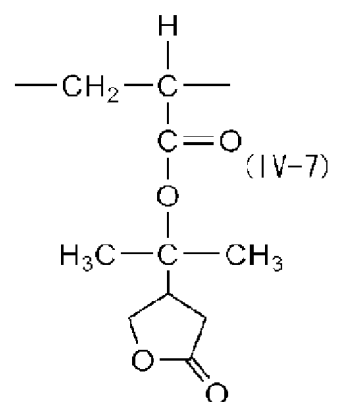
【化 36】



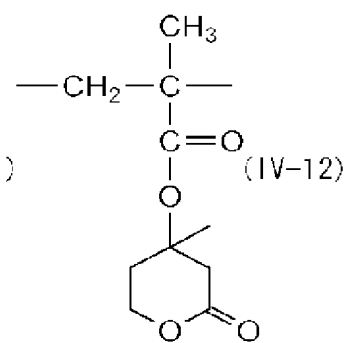
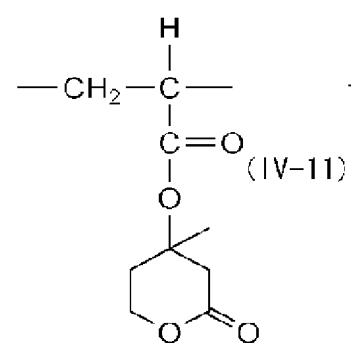
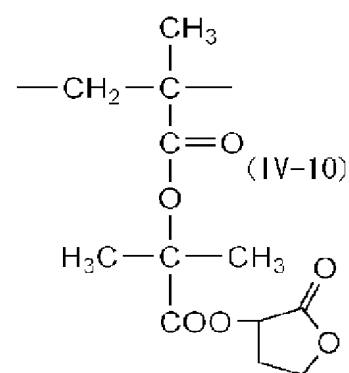
10



20



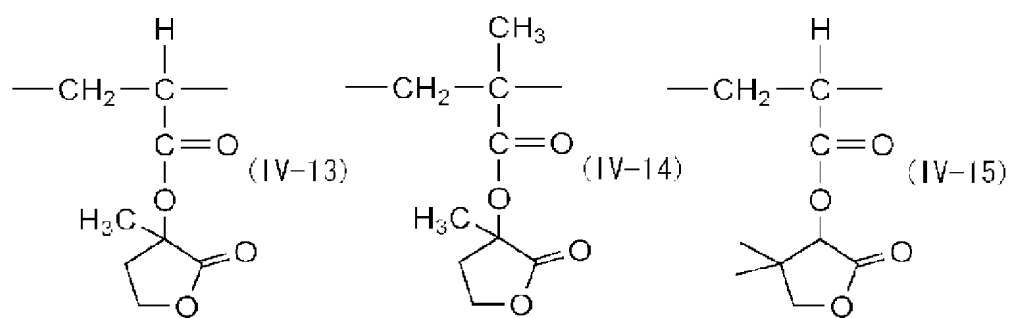
30



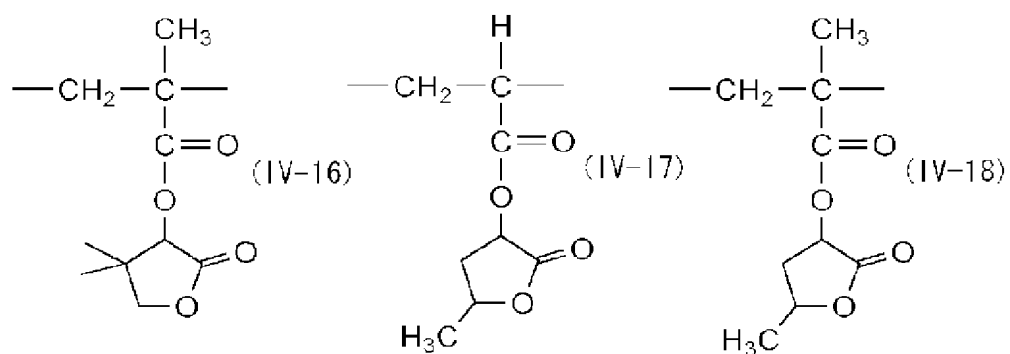
40

【 0 0 9 0 】

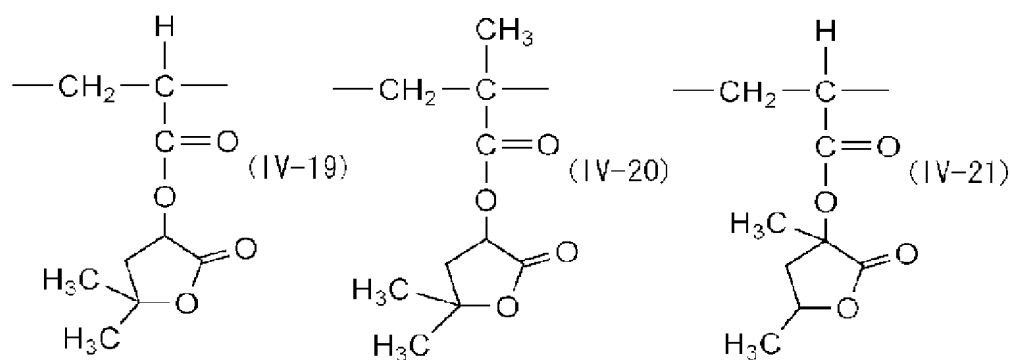
【 化 3 7 】



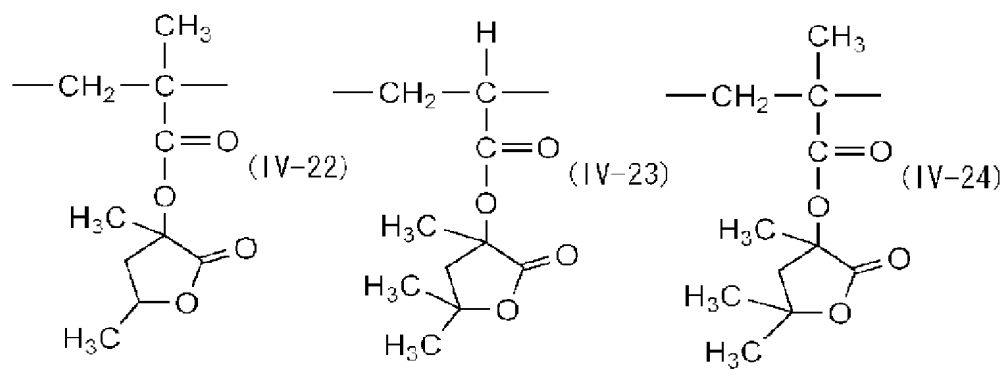
10



20



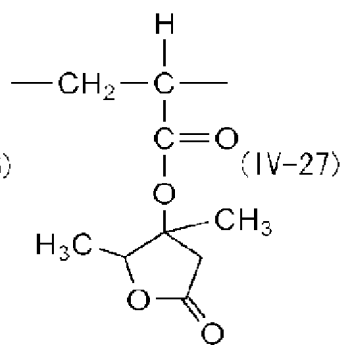
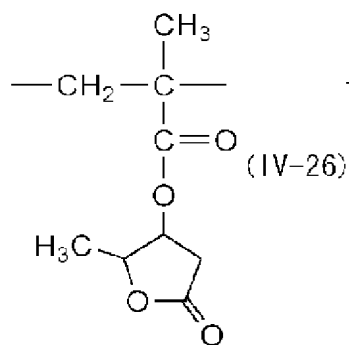
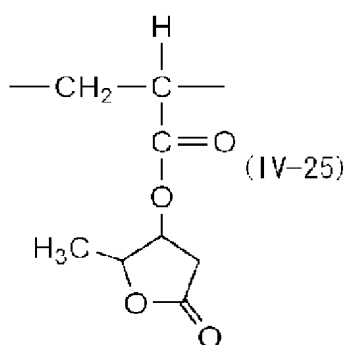
30



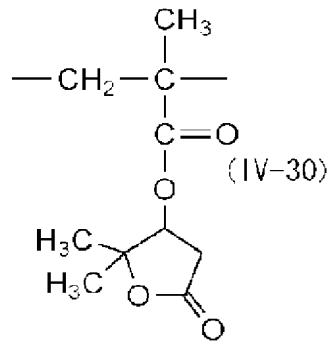
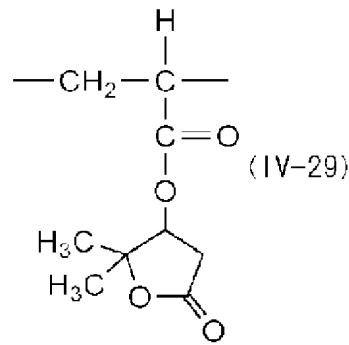
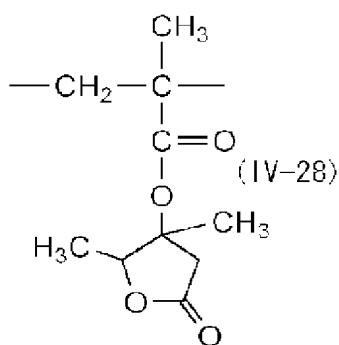
40

【 0 0 9 1 】

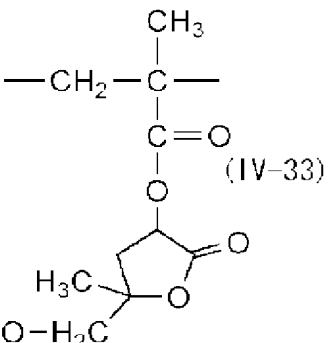
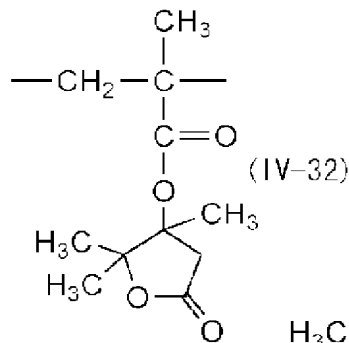
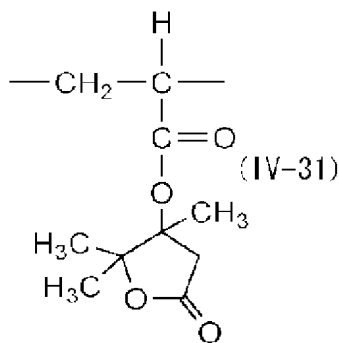
【 化 3 8 】



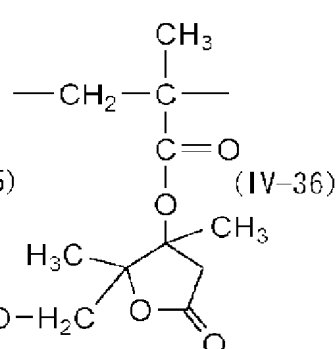
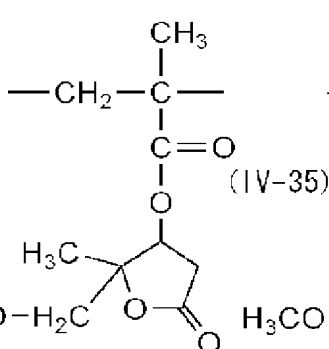
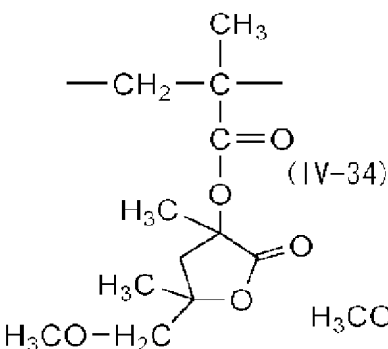
10



20



30



40

【0092】

上記一般式（IV）の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から（IV-17）～（IV-36）が好ましい。

【0093】

また、本発明の樹脂（A1）及び樹脂（A2）または樹脂（A）は、カルボキシル基を含むことが好ましい。カルボキシル基は、上記式（1）及び（2）で表される繰り返し単位に含まれていてもよいし、他の繰り返し単位に含まれても良い。

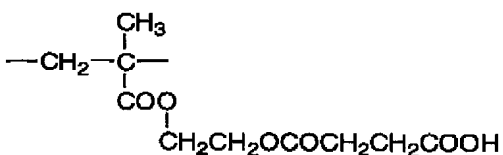
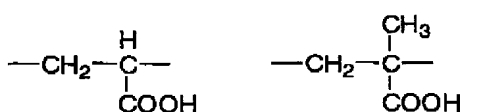
【0094】

50

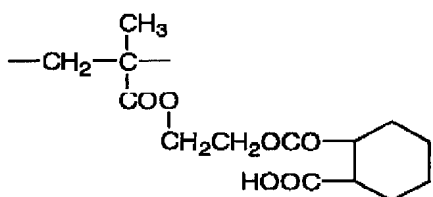
カルボキシル基を含む繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0095】

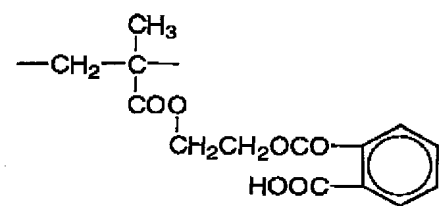
【化39】



10

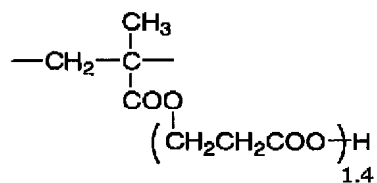
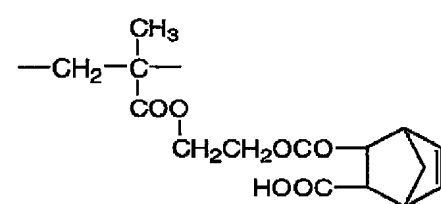


20

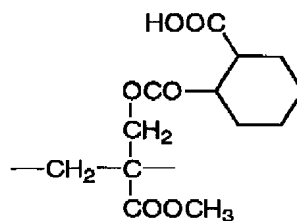
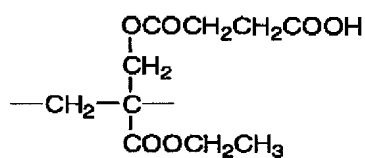


【0096】

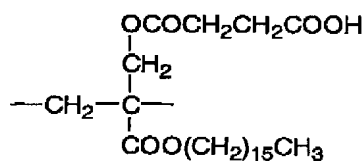
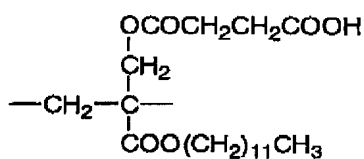
【化40】



30



40



50

【0097】

本発明の樹脂が含むうる更に他の繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

10

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0098】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- α -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

20

【0099】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

30

【0100】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 α -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

40

【0101】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、 α -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基

50

としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0102】

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0103】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0104】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。イタコン酸ジアルキル類；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0105】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0106】

その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0107】

樹脂（A1）及び樹脂（A2）または樹脂（A）において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0108】

樹脂（A1）中、

一般式（1）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、通常30～70モル％であり、より好ましくは35～65モル％、更に好ましくは38～60モル％である。

樹脂（A2）中、

一般式（2）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、通常20～70モル％であり、より好ましくは25～65モル％、更に好ましくは28～60モル％である。

【0109】

樹脂（A）中、

一般式（1）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、通常3～50モル％であり、より好ましくは5～45モル％、更に好ましくは7～40モル％である。

一般式（2）で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、通常2～45モル

%であり、より好ましくは4～40モル%、更に好ましくは6～35モル%である。

【0110】

樹脂(A1)及び樹脂(A2)または樹脂(A)中、一般式(A3)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、通常5～50モル%であり、より好ましくは8～45モル%、更に好ましくは12～40モル%である。脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、通常10～60モル%であり、より好ましくは15～55モル%、更に好ましくは20～50モル%である。

カルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、1～20モル%が好ましく、より好ましくは3～16モル%、更に好ましくは5～12モル%である。

10

【0111】

本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から、酸分解性樹脂は芳香族基を有しないことが好ましい。

【0112】

本発明に用いる樹脂(A1)及び樹脂(A2)または樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような

各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

20

【0113】

本発明に係る各樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、各々3,000～100,000が好ましく、より好ましくは、4,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000である。

30

【0114】

また、本発明に係る各樹脂の分散度(Mw/Mn)としては、1.3～4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4～3.8、さらに好ましくは1.5～3.5である。

【0115】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99質量%が好ましく、より好ましくは50～99.97質量%である。

本発明において、樹脂(A1)及び樹脂(A2)を用いる場合、樹脂(A1)と(A2)の比率は、質量比で、通常(A1):(A2)=5:95～95:5であり、好ましくは(A1):(A2)=10:90～90:10、さらに好ましくは(A1):(A2)=15:85～85:15である。

40

【0116】

〔2〕活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B成分)

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームなどの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

50

また、他の酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0117】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

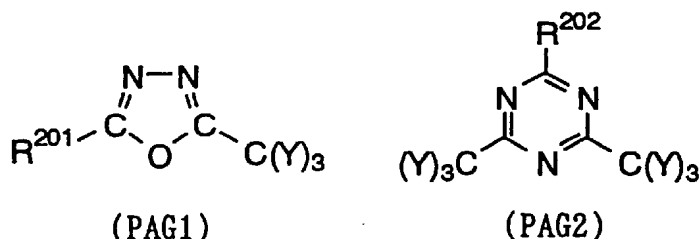
さらに V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

【0118】

【化41】



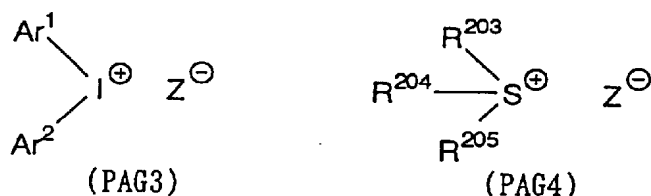
【0119】

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ を示す。Y は塩素原子又は臭素原子を示す。

(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0120】

【化42】



【0121】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0122】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。但し、少なくともひとつはアルキル基である。

Z^- は、対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、

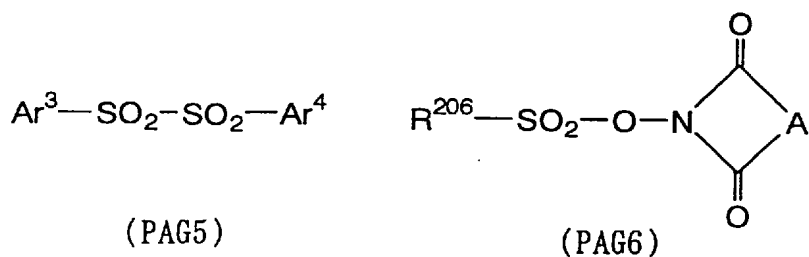
ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0123】

【化43】



10

【0124】

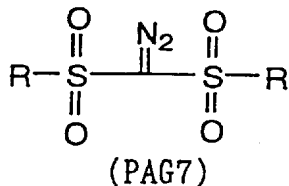
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0125】

【化44】



30

【0126】

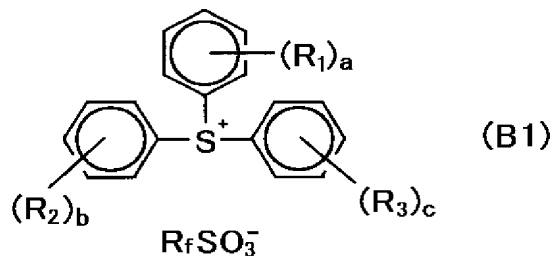
ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0127】

本発明の組成物において、露光マージンを改良する点で、酸発生剤として下記一般式 (B1) で表される化合物 (B1) が好ましい。

【0128】

【化45】



40

【0129】

R_f は、フッ素原子が置換した炭化水素基を表す。

R₁ ~ R₃ は、各々独立に、炭化水素基、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル

50

基、アシル基、アシロキシ基、ハロゲン原子、アラルキル基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基を表す。

a、b及びcは、各々独立に、0～4を表す。

【0130】

R_fとしてのフッ素原子が置換した炭化水素基は、例えば、少なくともひとつの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基又はアリール基を挙げることができる。

ここでアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

10

アリール基は、好ましくは炭素数6～14であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

R_fとしてのフッ素原子が置換した炭化水素基が有するフッ素原子の数は、通常1～33、好ましくは3～17である。

【0131】

R₁～R₃としての炭化水素基は、例えばアルキル基が挙げられ、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、t-アミル基、デカニル基、ドデカニル基、ヘキサデカニル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基等のような炭素数1～25個のものが挙げられる。

20

【0132】

アルコキシ基としては、例えば、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはt-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、t-アミロキシ基、n-ヘキシロキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ドデカンオキシ基等のような炭素数1～25個のものが挙げられる。

【0133】

アルコシカルボニル基としては、例えば、置換基を有してもよい、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、プロポシカルボニル基、イソプロポシカルボニル基、n-ブトシカルボニル基、イソブトシカルボニル基、sec-ブトシカルボニル基もしくはt-ブトシカルボニル基、ペンチルオシカルボニル基、t-アミロシカルボニル基、n-ヘキシロシカルボニル基、n-オクチルオシカルボニル基、n-ドデカンオシカルボニル基等のような炭素数2～25個のものが挙げられる。

30

【0134】

アシル基としては、例えば、置換基を有してもよい、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、t-ブチルカルボニル基、t-アミルカルボニル基等のような炭素数1～25個のものが挙げられる。

【0135】

アシロキシ基としては、例えば、置換基を有してもよい、アセトキシ基、エチリルオキシ基、ブチリルオキシ基、t-ブチリルオキシ基、t-アミリルオキシ基、n-ヘキサニルカルボニロキシ基、n-オクタニルカルボニロキシ基、n-ドデカニルカルボニロキシ基、n-ヘキサデカニルカルボニロキシ基、等のような炭素数2～25個のものが挙げられる。

40

【0136】

アラルキル基は、好ましくは炭素数6～20であり、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

アルキルチオ基は、例えば、先に炭化水素基として説明したアルキル基に硫黄原子が結合した基を挙げることができる。

アリールチオ基は、例えば、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチ

50

ル基、アントラセニル基のような炭素数 6 ～ 14 個のアリール基に硫黄原子が結合した基を挙げることができる。

【0137】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を挙げることができる。

【0138】

これらの基に対する置換基として好ましくは、炭素数 1 ～ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2 ～ 5 のアシル基、炭素数 2 ～ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ～ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

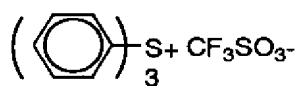
10

【0139】

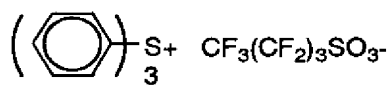
以下に、具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0140】

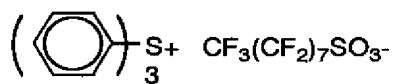
【化 46】



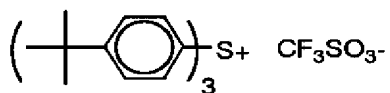
(I-1)



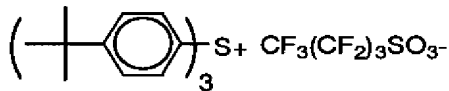
(I-2)



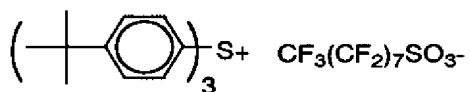
(I-3)



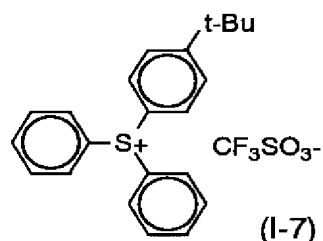
(I-4)



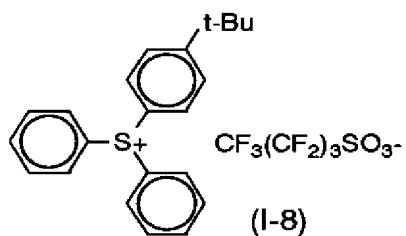
(I-5)



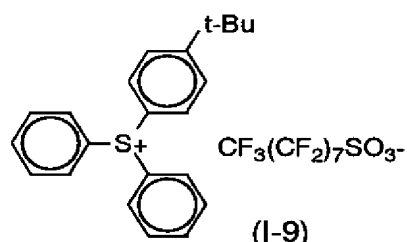
(I-6)



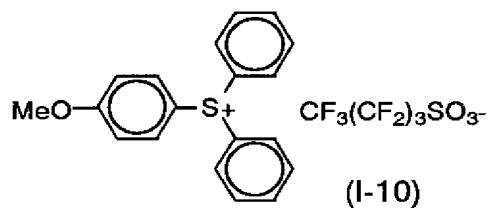
(I-7)



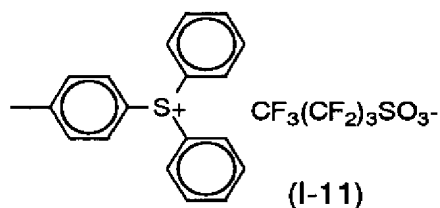
(I-8)



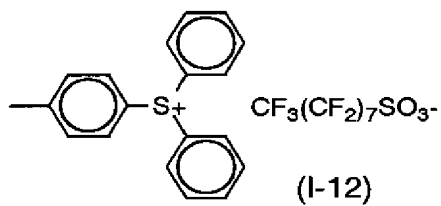
(I-9)



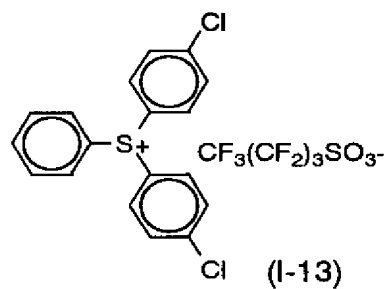
(I-10)



(I-11)



(I-12)



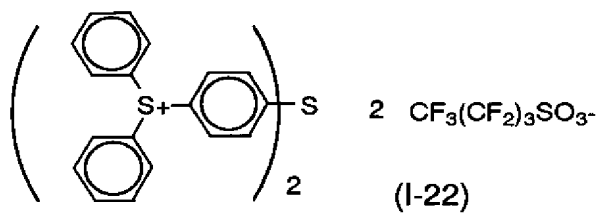
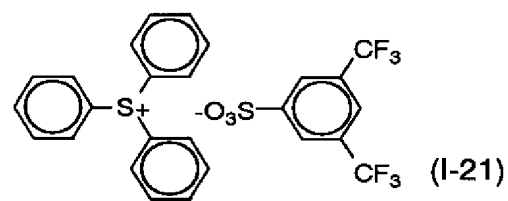
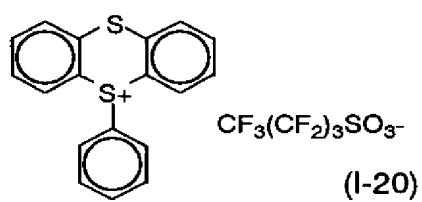
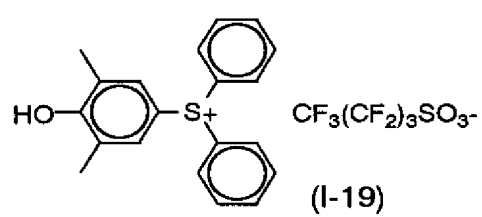
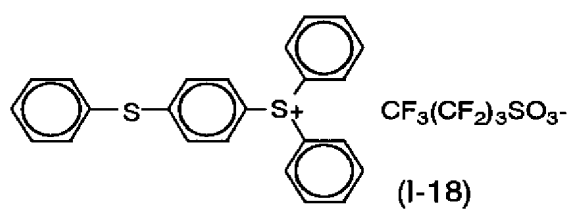
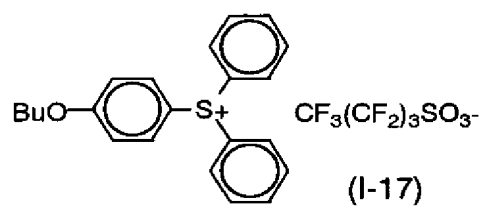
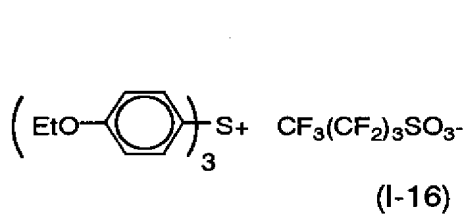
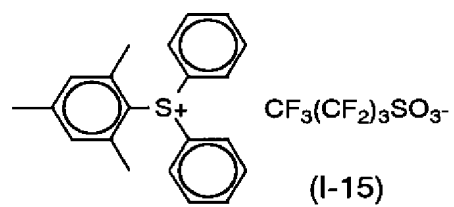
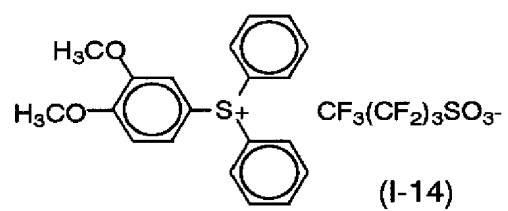
(I-13)

10

20

30

40



【 0 1 4 2 】

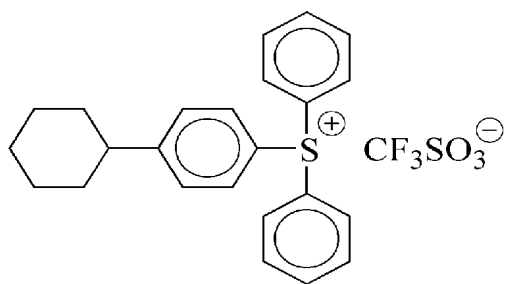
【 化 4 8 】

10

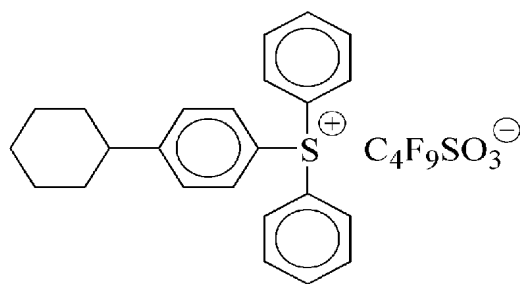
20

30

40

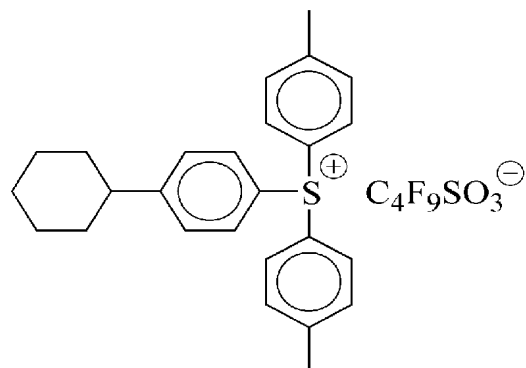


(I-23)

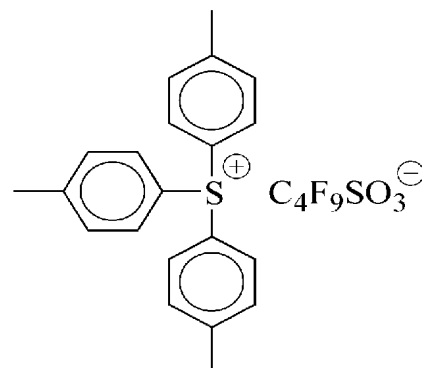


(I-24)

10



(I-25)



(I-26)

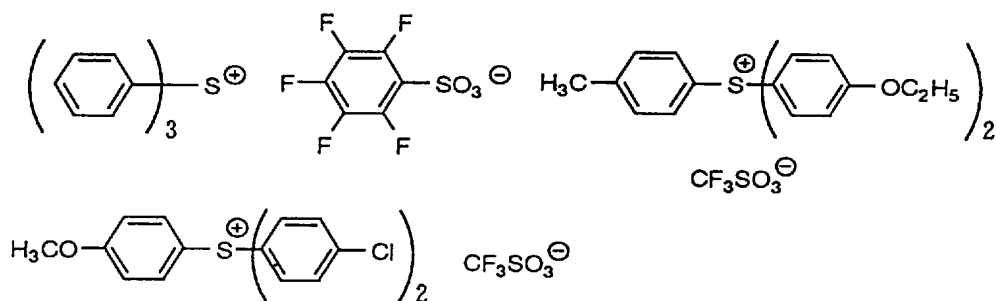
20

【 0 1 4 3 】

更に、以下の化合物を挙げることができる。

【 0 1 4 4 】

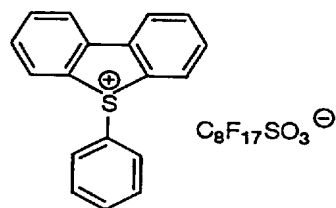
【 化 4 9 】



30

【 0 1 4 5 】

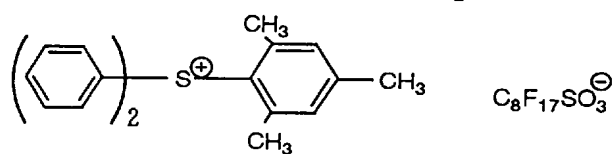
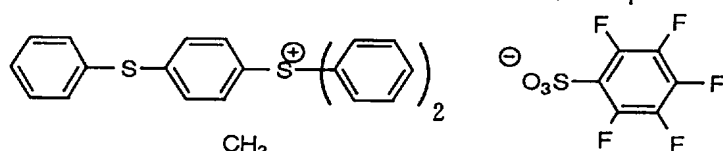
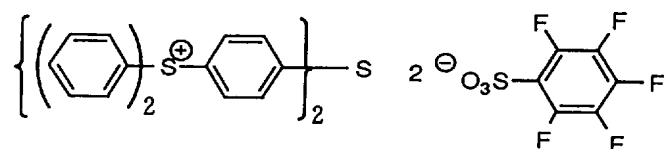
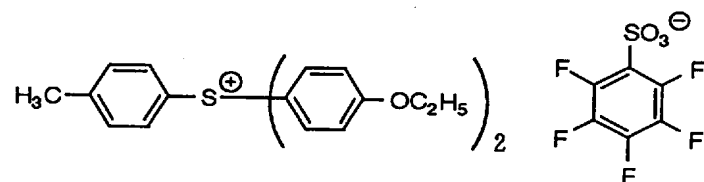
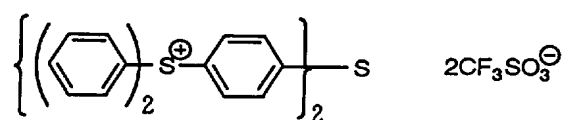
【 化 5 0 】



40

【 0 1 4 6 】

【 化 5 1 】

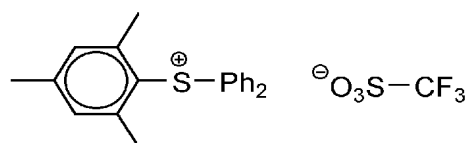
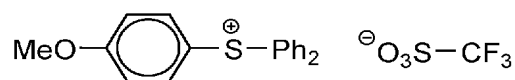


10

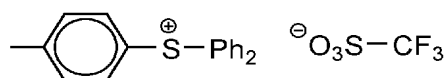
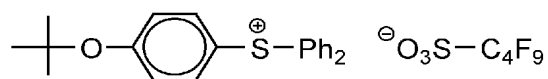
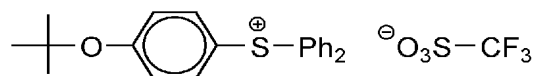
20

【 0 1 4 7 】

【 化 5 2 】



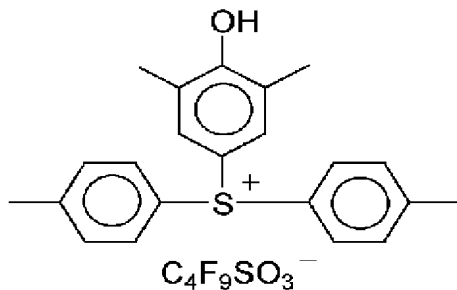
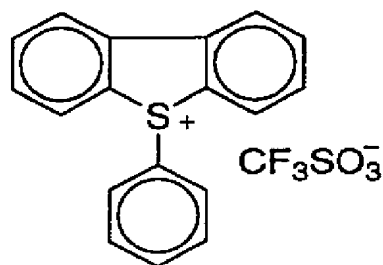
30



40

【 0 1 4 8 】

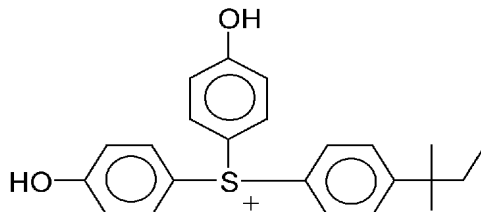
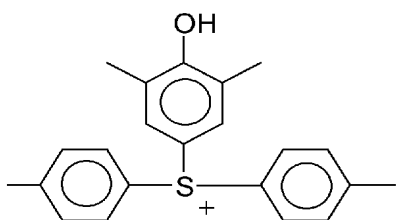
【 化 5 3 】



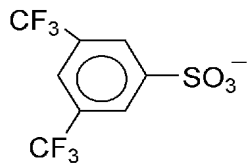
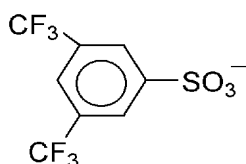
10

【0149】

【化54】



20



【0150】

以下に合成例を示す。

合成例(1) 酸発生剤(I-3)の合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を水2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃硫酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが70g得られた。

30

【0151】

トリフェニルスルホニウムヨード17.6gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀12.5gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに25gパーフロロ-n-オクタンスルホン酸のメタノール溶液を加えた。反応液を濃縮し、析出した油状物を酢酸エチルに溶解させ、水洗、乾燥、濃縮すると目的物が20.5g得られた。

40

合成例(2) 酸発生剤(I-5)の合成

ジ(t-ブチルフェニル)スルフィド(80mmol)、ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフロロ-n-ブタンスルホネート(20mmol)、安息香酸銅(4mmol)の混合物を窒素気流下130℃で4時間攪拌した。反応液を放冷し、これにエタノール100mlを加え、析出物を除いた。ろ液を濃縮し、これにエーテル200mlを加えると粉体が析出、これをろ取、エーテルで洗浄、乾燥すると目的物が得られた。

【0152】

(B1)成分の添加量は、レジスト組成物の全固形分に対して、通常0.05~20質量%、好ましくは0.1~15質量%、より好ましくは0.5~10質量%である。

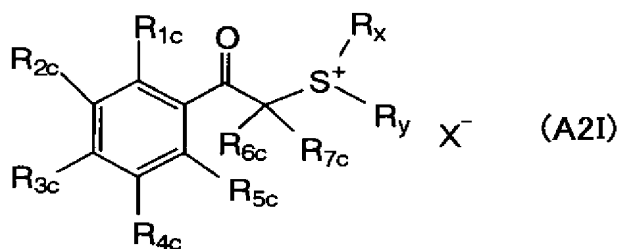
【0153】

50

また、PCD安定性及びPED安定性を向上する点で、酸発生剤として一般式(A2I)で表される化合物(B2)が好ましい。

【0154】

【化55】



10

【0155】

R_{1c} ~ R_{5c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

【0156】

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

【0157】

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

20

【0158】

R_{1c} ~ R_{7c} 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

【0159】

X⁻ は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホニルイミドのアニオンを表す。R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルキル基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3~8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

30

【0160】

R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3~8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

【0161】

好ましくは R_{1c} ~ R_{5c} のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{5c} の炭素数の和が2~15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

40

R_{6c} 及び R_{7c} としてアルキル基については、R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6~14のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。

【0162】

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

【0163】

50

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0164】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

【0165】

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0166】

R_x 及び R_y としての上記の各基は水酸基などの置換基を有していてもよい。

10

式(A21)の化合物は、環を形成することにより立体構造が固定され、光分解能が向上する。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つが結合して環構造を形成する場合については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか1つと R_{6c} 及び R_{7c} のいずれか1つが結合して単結合または連結基となり、環を形成する場合が好ましく、特に R_{5c} と R_{6c} 又は R_{7c} が結合して単結合または連結基となり環を形成する場合が好ましい。

【0167】

連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ (R は水素原子、アルキル基、アシル基である)、及びこれらを2つ以上組み合わせてなる基を挙げることができ、更に、置換基を有していてもよい、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましい。置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~5)、アリール基(好ましくは炭素数6~10、例えばフェニル基)、アシル基(例えば、炭素数2~11)などを挙げることができる。

20

【0168】

また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように5~7員環を形成する連結基が好ましく、エチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ などのように6員環を形成する連結基が特に好ましい。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ +シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解能が向上する。

【0169】

30

また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 及び R_x と R_y のいずれかの位置で、単結合または連結基を介して結合し、式(A21)の構造を2つ以上有する化合物であってもよい。

X^- は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基(例えば炭素数1~8)、パーフルオロアルコキシ基(例えば炭素数1~8)等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

【0170】

X^- は、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフロロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリフロロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

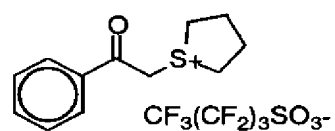
40

【0171】

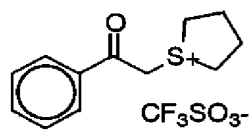
以下に、本発明で利用できるフェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0172】

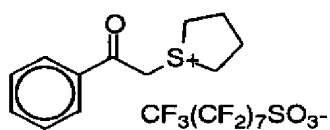
【化56】



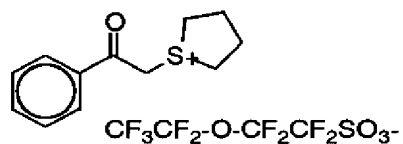
(A2I-1)



(A2I-2)



(A2I-3)

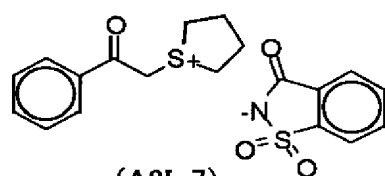


(A2I-4)

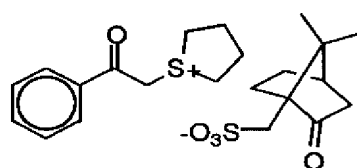
10

【 0 1 7 3 】

【 化 5 7 】

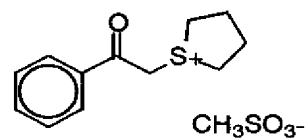


(A2I-7)

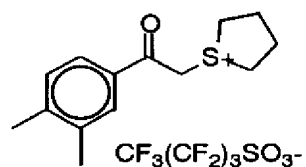


(A2I-8)

20



(A2I-9)

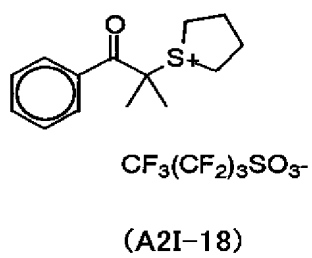
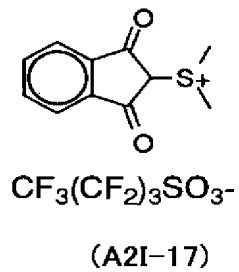
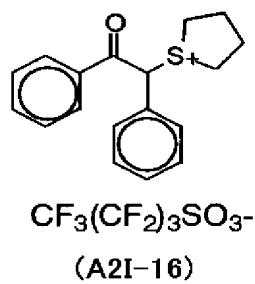
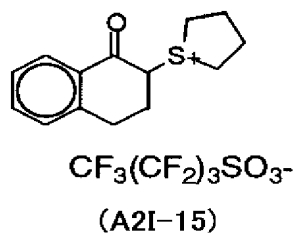
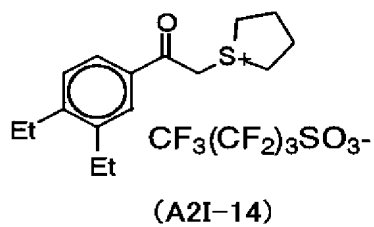
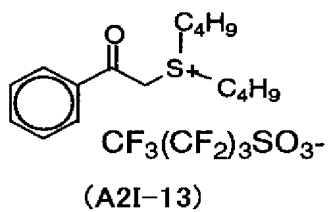
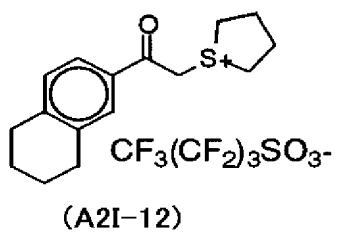
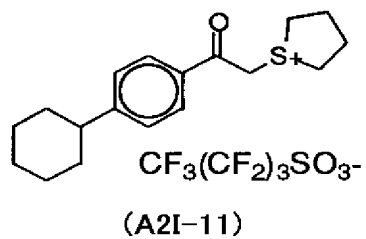


(A2I-10)

30

【 0 1 7 4 】

【 化 5 8 】



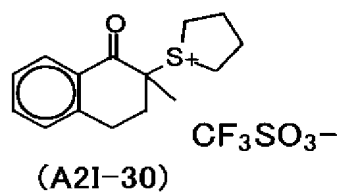
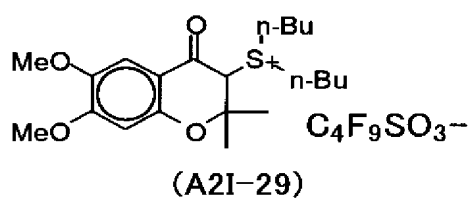
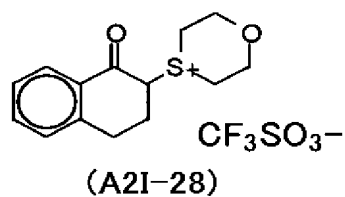
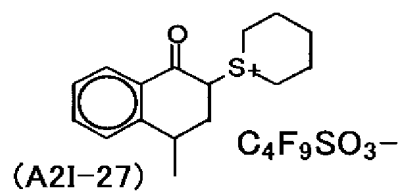
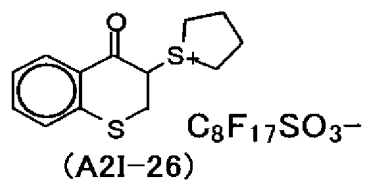
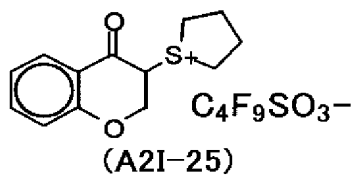
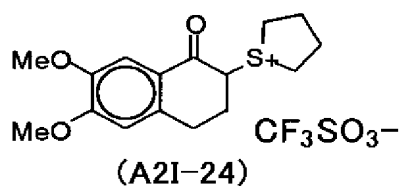
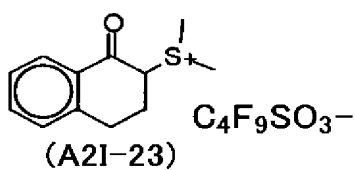
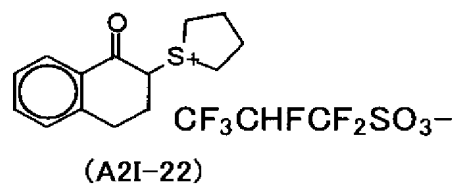
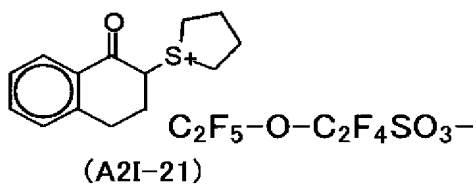
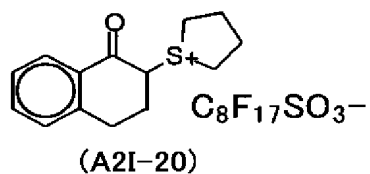
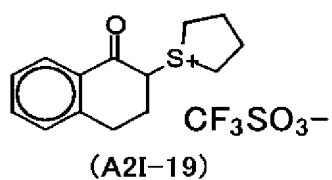
10

20

30

【 0 1 7 5 】

【 化 5 9 】



10

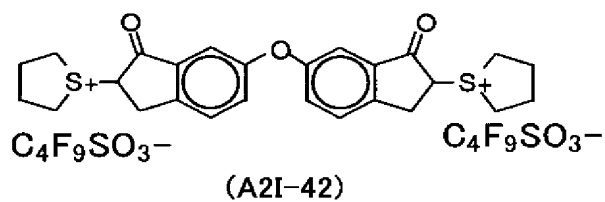
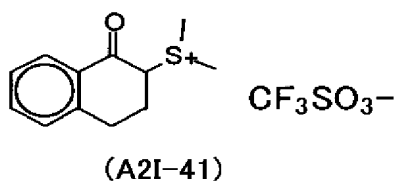
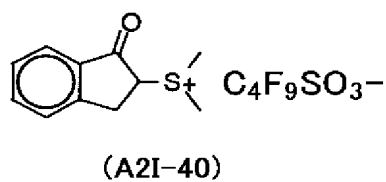
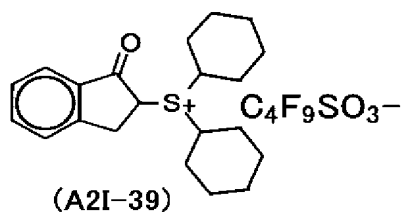
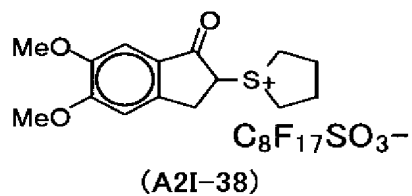
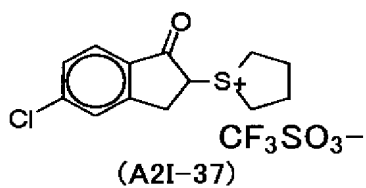
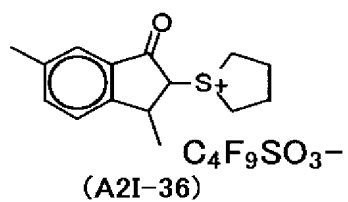
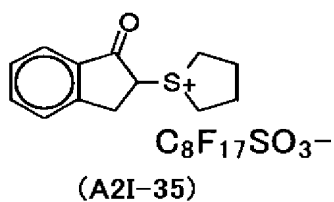
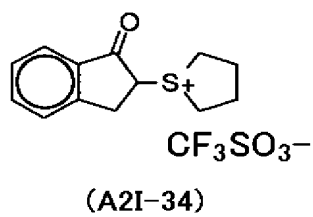
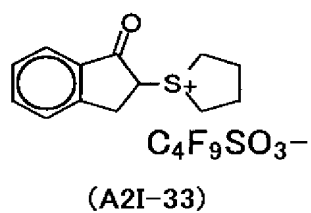
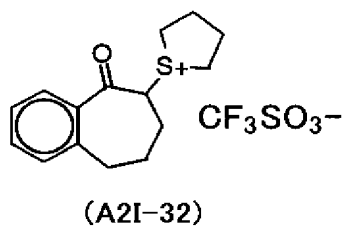
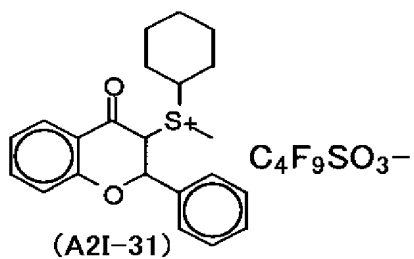
20

30

40

【 0 1 7 6 】

【 化 6 0 】

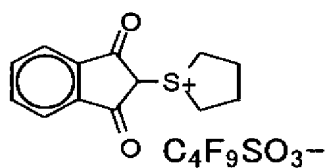


10

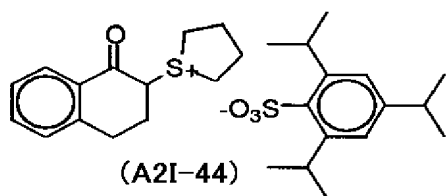
20

30

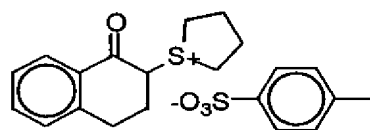
40



(A2I-43)



(A2I-44)

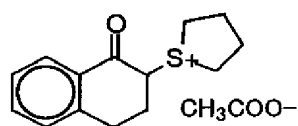


(A2I-45)

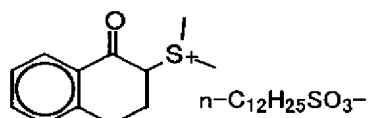
10

【 0 1 7 8 】

【 化 6 2 】

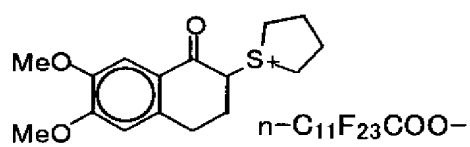


(A2I-48)

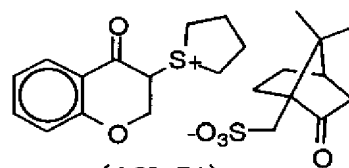


(A2I-49)

20

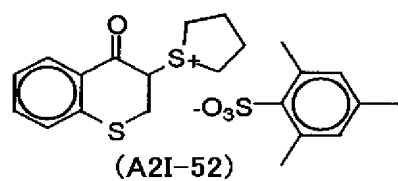


(A2I-50)

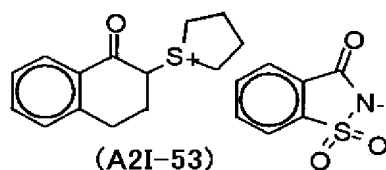


(A2I-51)

30



(A2I-52)

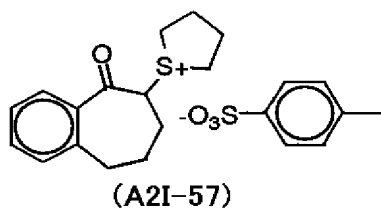
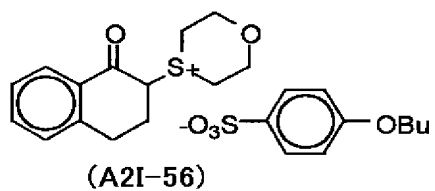
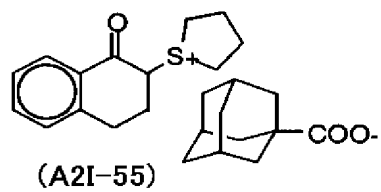
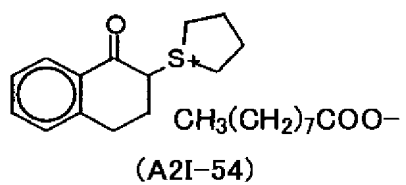


(A2I-53)

40

【 0 1 7 9 】

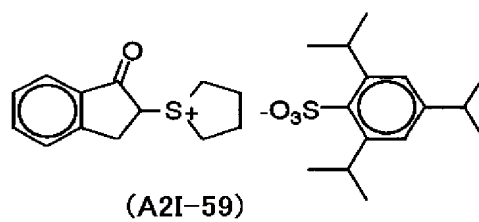
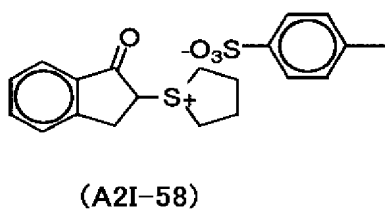
【 化 6 3 】



10

【 0 1 8 0 】

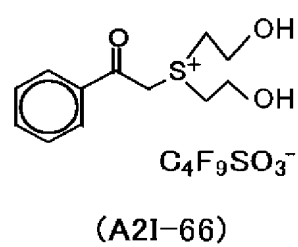
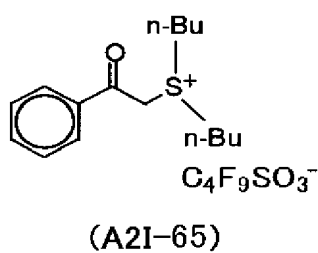
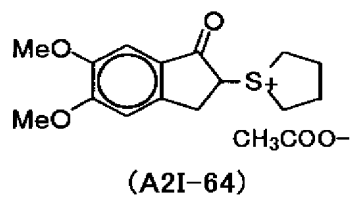
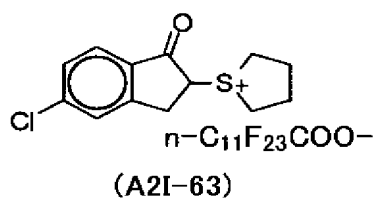
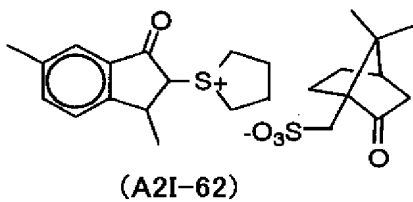
【 化 6 4 】



20

【 0 1 8 1 】

【 化 6 5 】

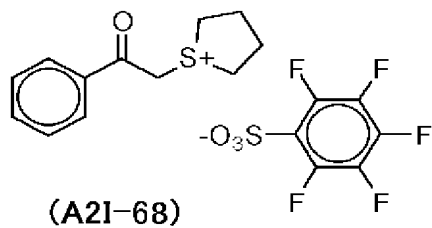
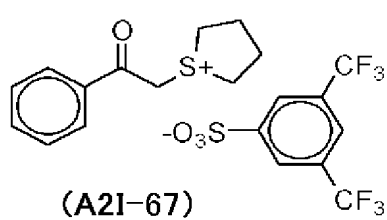


10

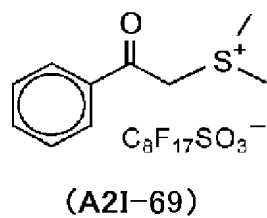
20

【 0 1 8 2 】

【 化 6 6 】



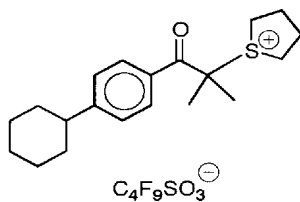
30



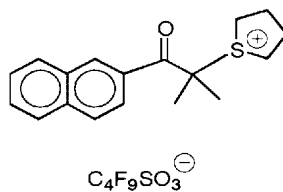
40

【 0 1 8 3 】

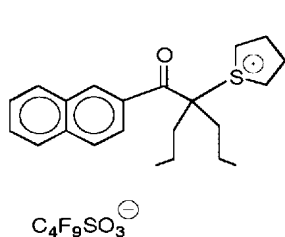
【 化 6 7 】



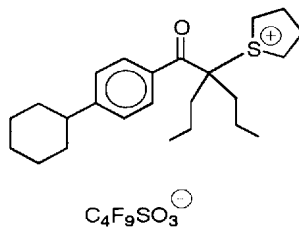
(A2I-70)



(A2I-71)



(A2I-72)



(A2I-73)

10

20

【0184】

(B2) 成分の添加量は、レジスト組成物の全固形分に対して、通常0.05～20質量%、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

【0185】

(フェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンスルホネート：具体例(A2I-1)の合成)

テトラヒドロチオフェン53.2gをアセトニトリル400mlに溶解させ、この溶液にフェナシルブロミド100gをアセトニトリル300mlに溶解させたものをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌すると粉体が析出した。反応液を酢酸エチル1500mlに注ぎ、粉体をろ取乾燥するとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミド137gが得られた。

30

【0186】

パーフロロブタンスルホン酸カリウム60gを水200ml、メタノール200mlの混合溶剤に溶解させ、これにフェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミド49.5gを水300mlに溶解させたものを加えた。この水溶液をクロロホルム200mlで2回抽出し、有機相を水洗、濃縮すると粗生成物が得られた。これに蒸留水300mlを加え、100℃で30分加熱した後冷却すると固体が析出した。固体をろ取、ジイソプロピルエーテルでリンスするとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンスルホネート77gが得られた。

40

(フェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロオクタンスルホネート：具体例(A2I-3)の合成)

フェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミドを上記と同様の操作を行ってパーフロロオクタンスルホン酸と塩交換することによって合成した。

(フェナシルテトラヒドロチオフェニウムトリフロロメタンスルホネート：具体例(A2I-2)の合成)

フェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミドを上記と同様の操作を行ってトリフロロメタンスルホン酸と塩交換することによって合成した。

【0187】

50

(B 2) 成分の添加量は、(B 1) 成分との比率、(B 1) / (B 2) (質量比) として、好ましくは 97 / 3 ~ 5 / 95、更に好ましくは 90 / 10 ~ 10 / 90、特に好ましくは 85 / 15 ~ 15 / 85 である。

【0188】

また、(B 1) 及び (B 2) 成分以外に上述の他の酸発生剤を更に併用してもよい。

【0189】

他の光酸発生剤の使用量は、モル比 (成分 (B 1) 及び (B 2) の合計量 / その他の酸発生剤) で、通常 100 / 0 ~ 20 / 80、好ましくは 100 / 0 ~ 40 / 60、更に好ましくは 100 / 0 ~ 50 / 50 である。

【0190】

〔3〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0191】

(a) 界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。

【0192】

これらのフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431 (住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08 (大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106 (旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366 (トロイケミカル(株)製) 等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業(株)製) もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0193】

また、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び／又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリ

10

20

30

40

50

レートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

10

例えば、市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、メガファック F 1 7 8、F - 4 7 0、F - 4 7 3、F - 4 7 5、F - 4 7 6、F - 4 7 2（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

20

【0194】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%、特に好ましくは0.01質量%～1質量%である。

【0195】

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

30

【0196】

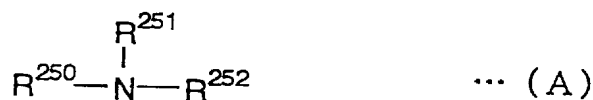
（b）有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、有機塩基性化合物を含有することが好ましい。好ましい有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記（A）～（E）で表される構造が挙げられる。

40

【0197】

【化68】

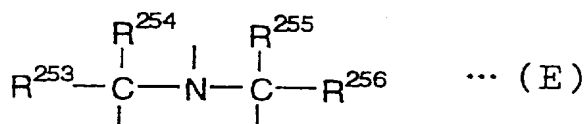


【0198】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアミノアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0199】

【化69】



【0200】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0201】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-ア

ミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

【0202】

特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、トリオクチルアミン、トリフェニルイミダゾール、アンチピリン、2,6-ジイソプロピルアニリン等を挙げることができる。

20

中でも、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、トリオクチルアミン、トリフェニルイミダゾール、アンチピリン、2,6-ジイソプロピルアニリンが好ましい。

30

【0203】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。0.001質量%以上含むことで、含窒素塩基性化合物を添加することの十分な効果を得る上で好ましく、また10質量%以下とすることは、感度や非露光部の現像性という面で好ましい。

【0204】

〔4〕溶剤(C成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチレンカーボネート、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

40

【0205】

50

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0206】

各成分を溶剤に溶解し、調製されるレジスト組成物は、全固形分の濃度として、3～25質量%であることが好ましく、5～22質量%であることがより好ましく、7～20質量%であることが更に好ましい。 10

【0207】

本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2 μm が好ましい。

使用することができる基板としては、通常のBare Si基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

また、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0208】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる 20。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。 30

【0209】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。 40

【0210】

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液（通常0.1～10質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。 50

【0211】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0212】

合成例(1) 樹脂(A1-1)の合成

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて100℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(1-1)を回収した。

10

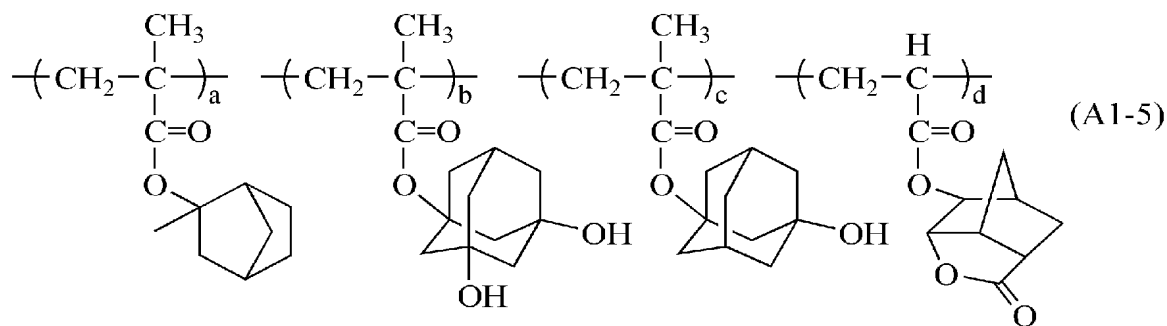
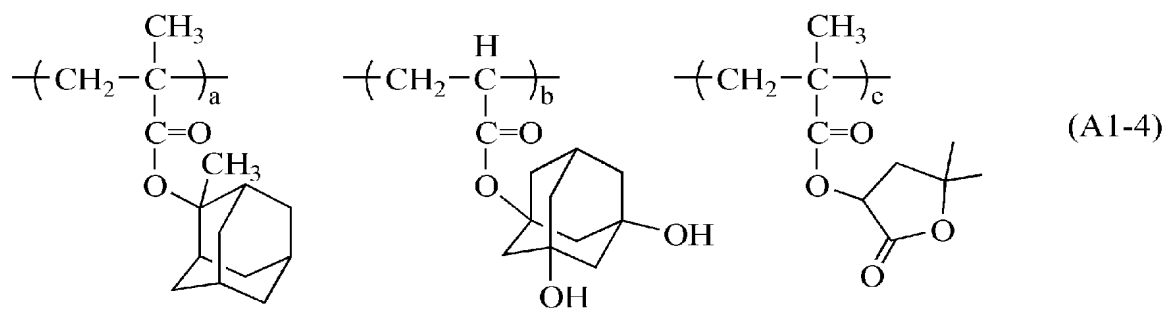
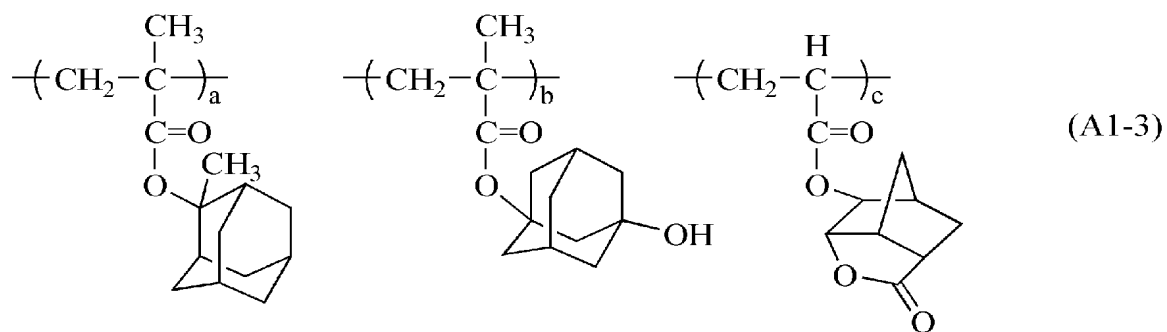
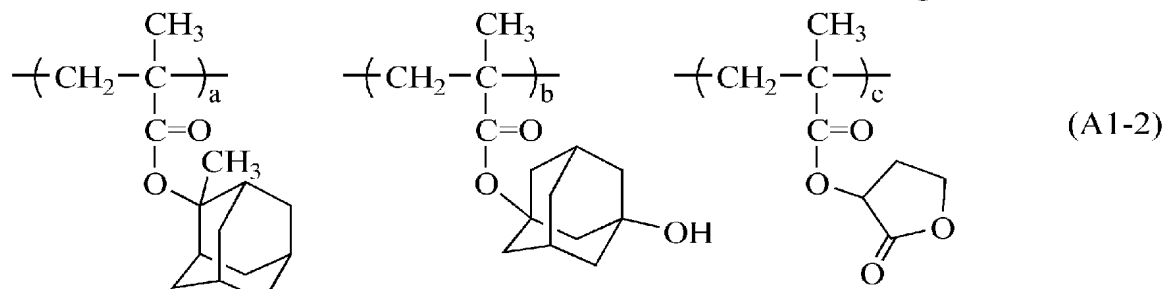
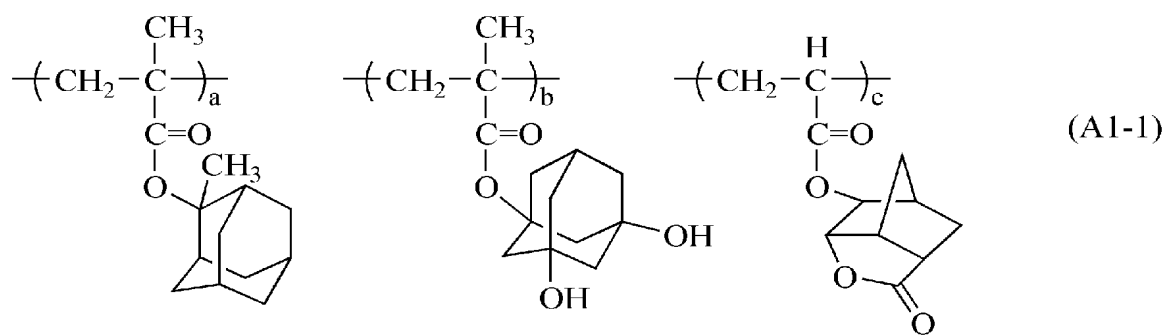
$^{13}\text{C NMR}$ から求めたポリマー組成比は $a/b/c = 39/21/40$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9700、分子量分布は2.1であった。

以下、合成例(1)と同様の方法で樹脂(1-2)～(1-10)及び(2-1)～(2-10)、更に(1)～(8)を合成した。各樹脂の繰り返し単位の組成比(モル比)、重量平均分子量、分散度を表1及び表2に示す。

20

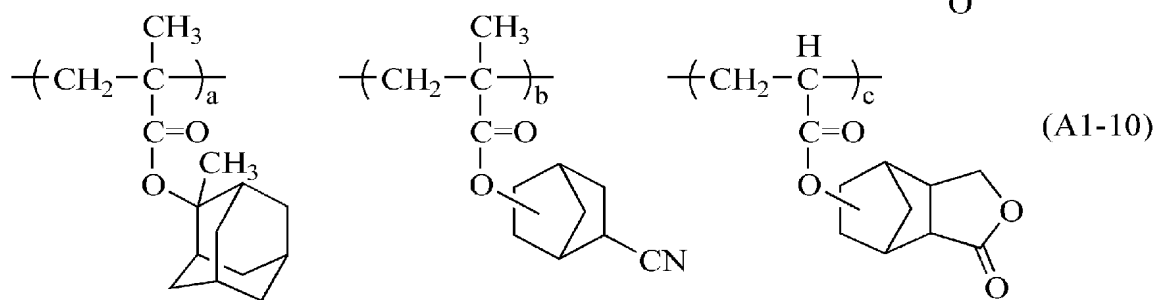
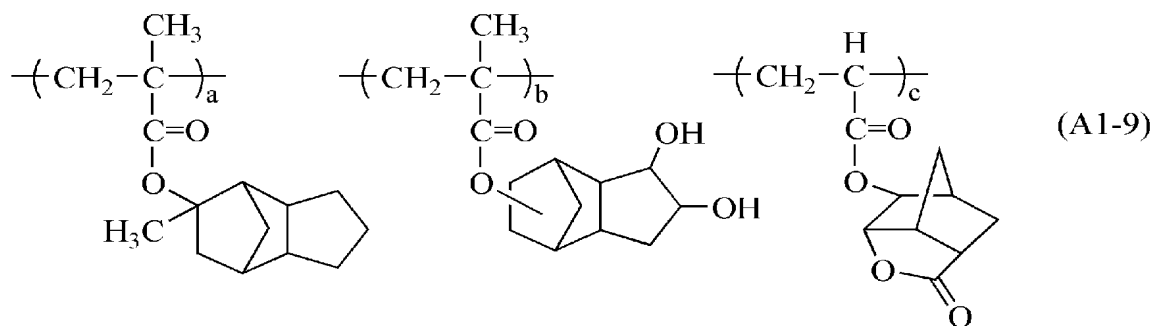
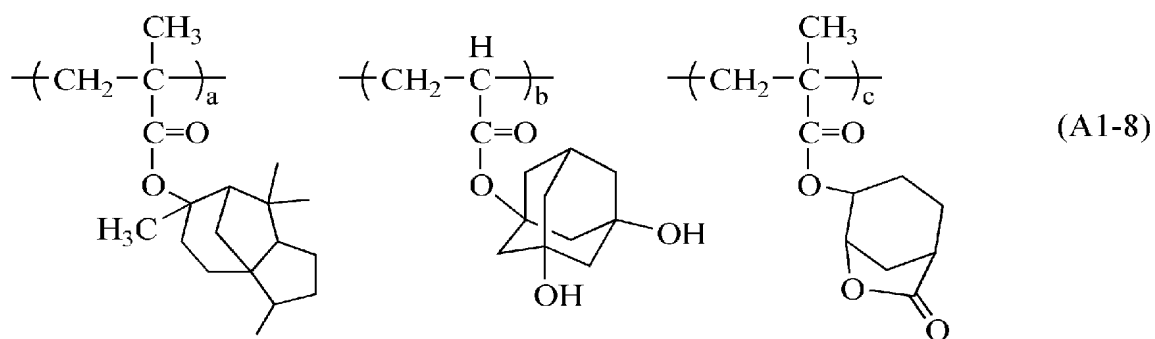
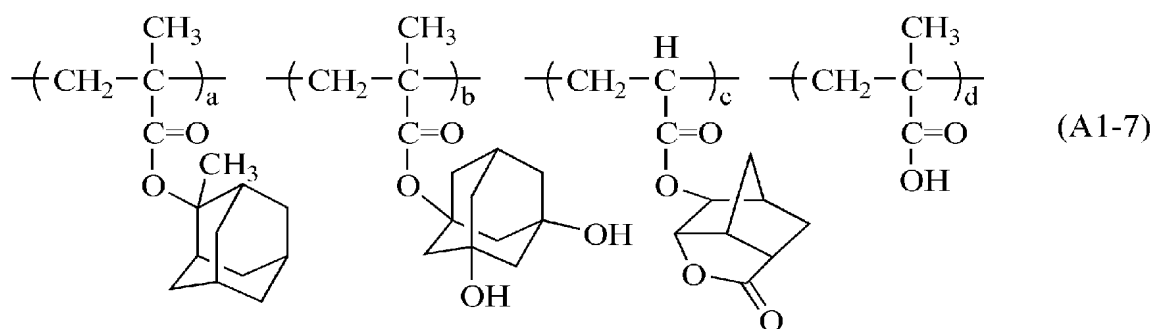
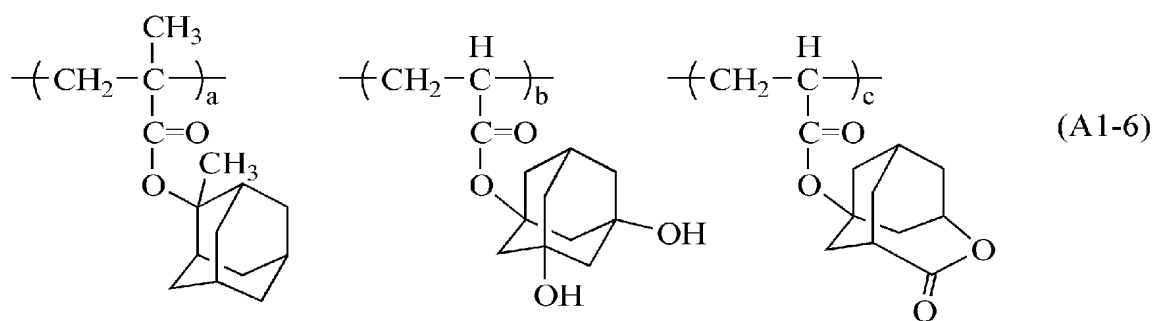
【0213】

【化70】



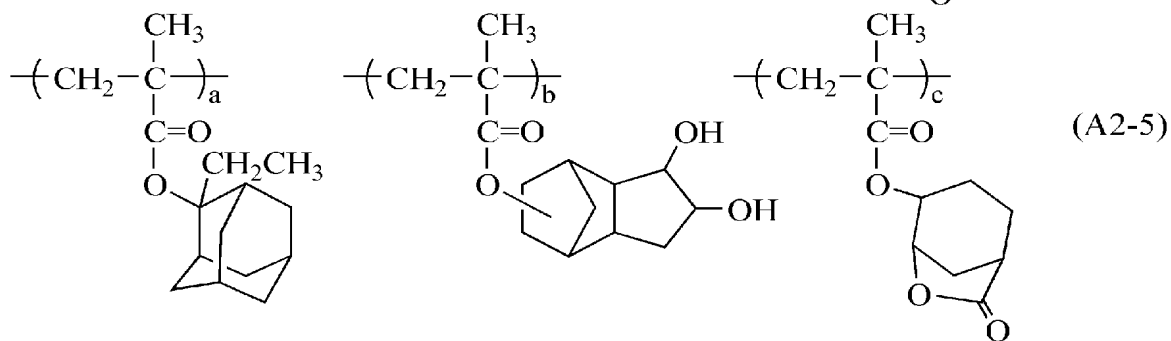
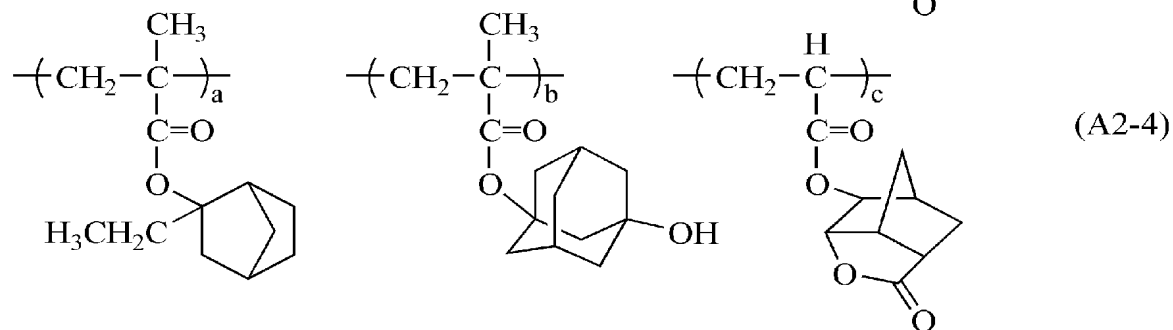
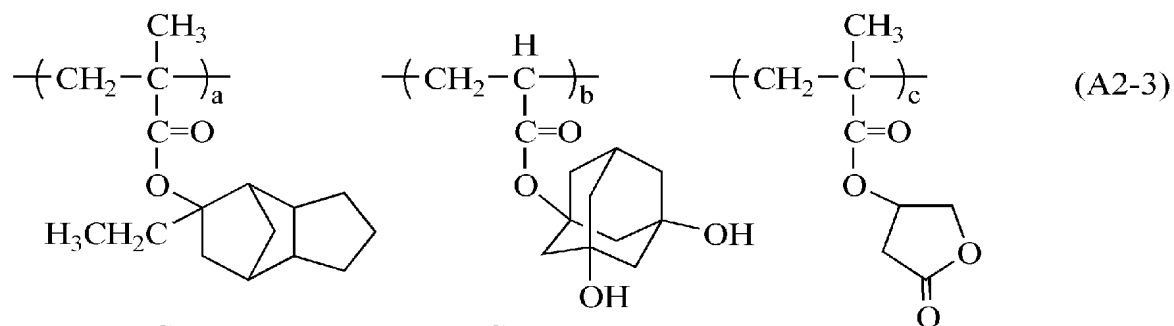
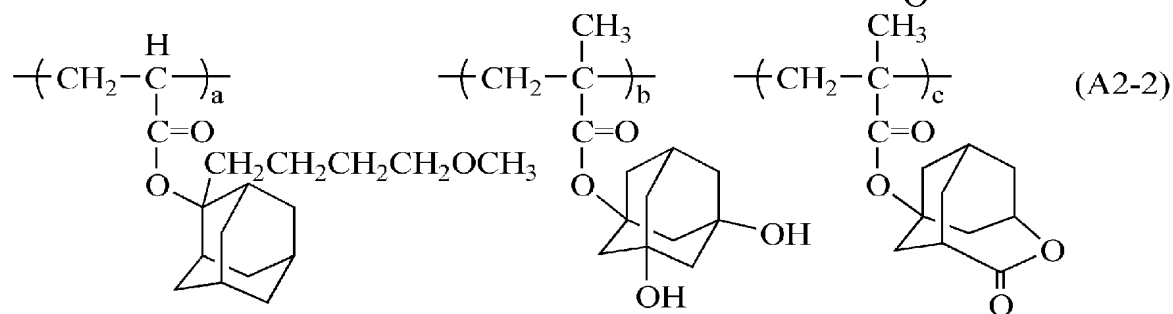
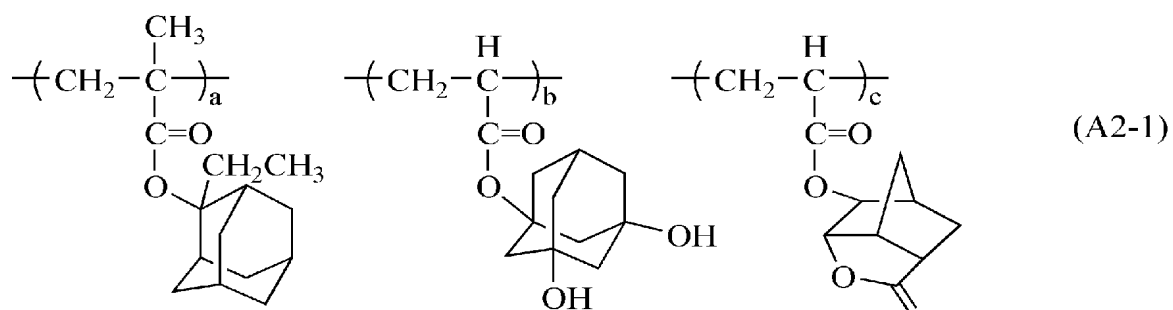
【 0 2 1 4 】

【 化 7 1 】



【 0 2 1 5 】

【 化 7 2 】



10

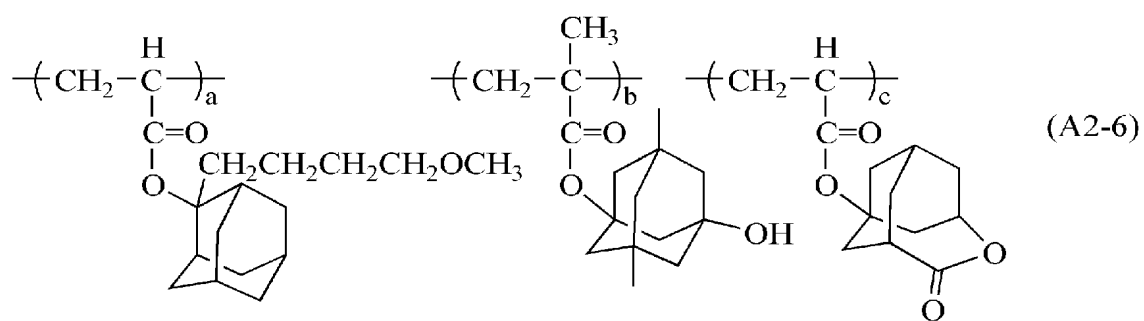
20

30

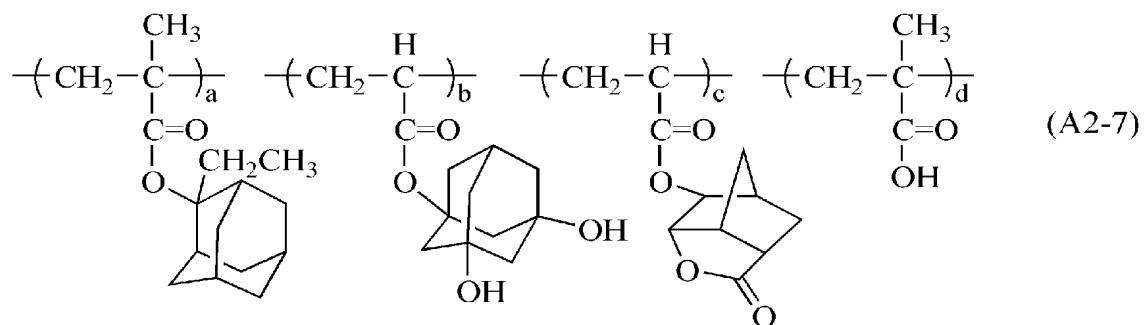
40

【 0 2 1 6 】

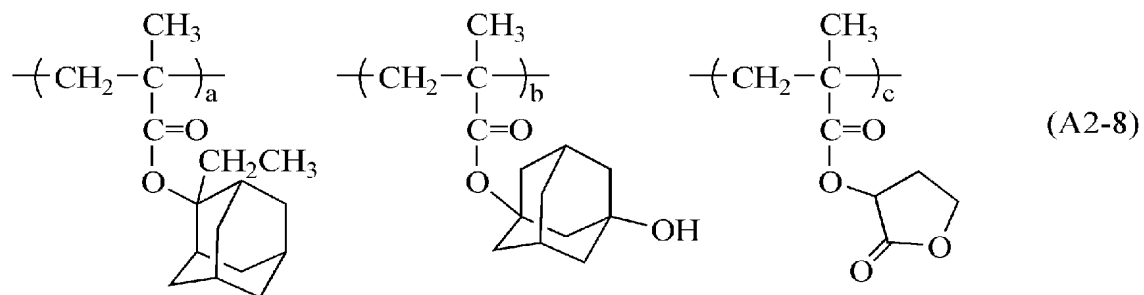
【 化 7 3 】



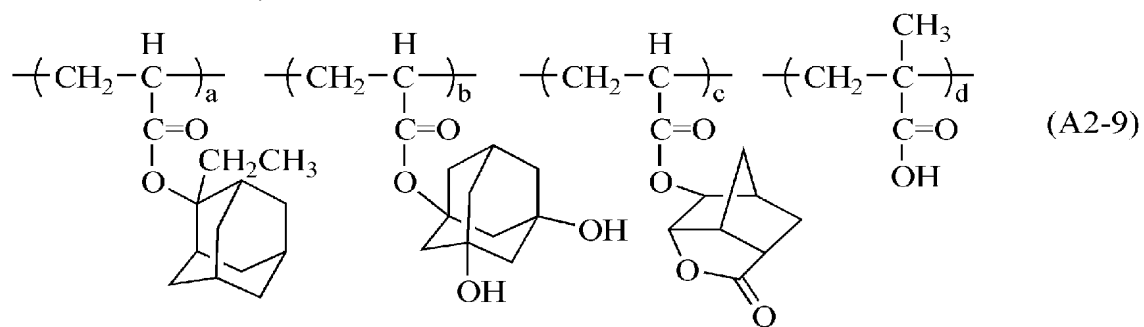
10



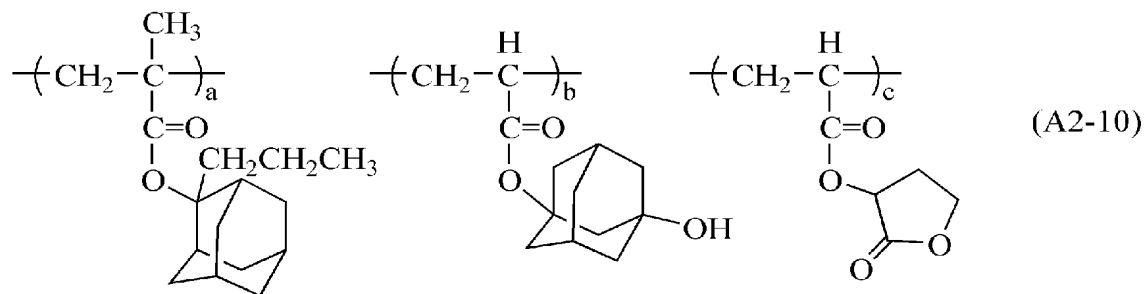
20



30

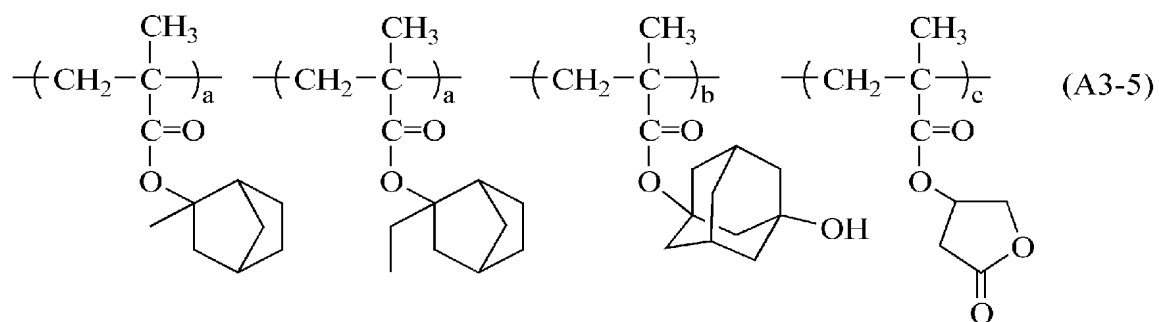
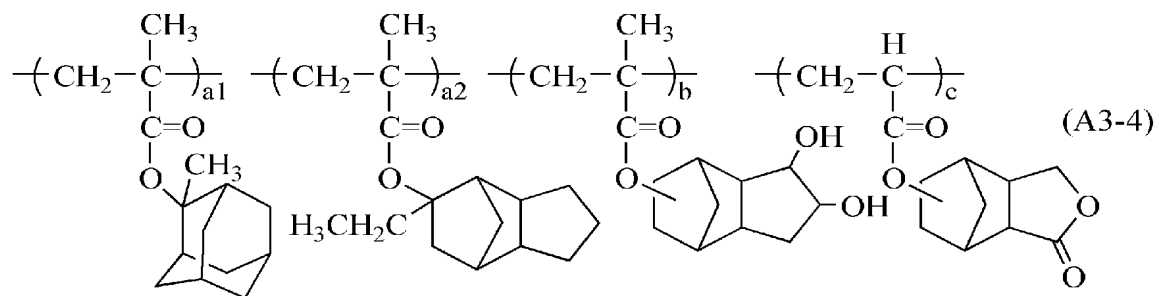
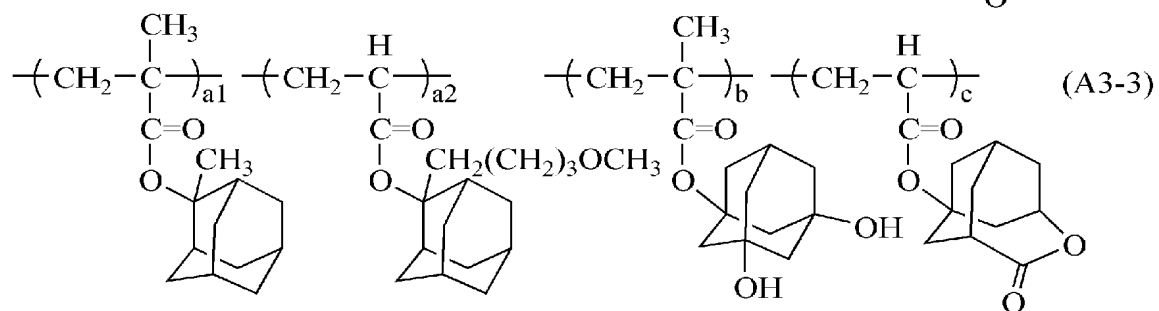
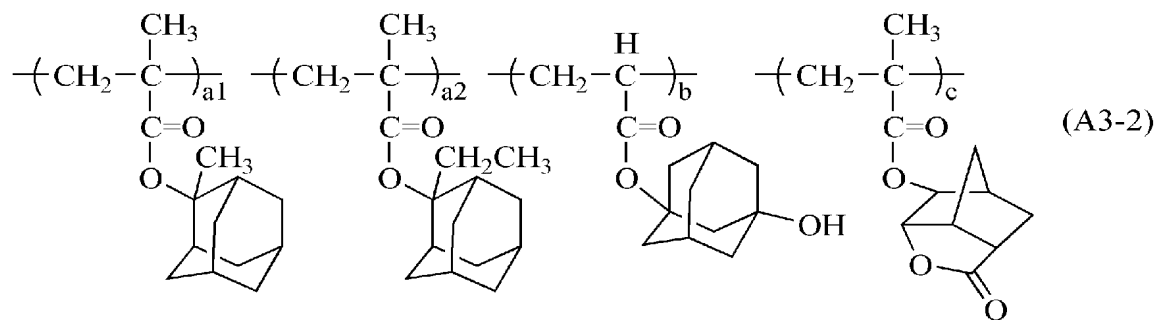
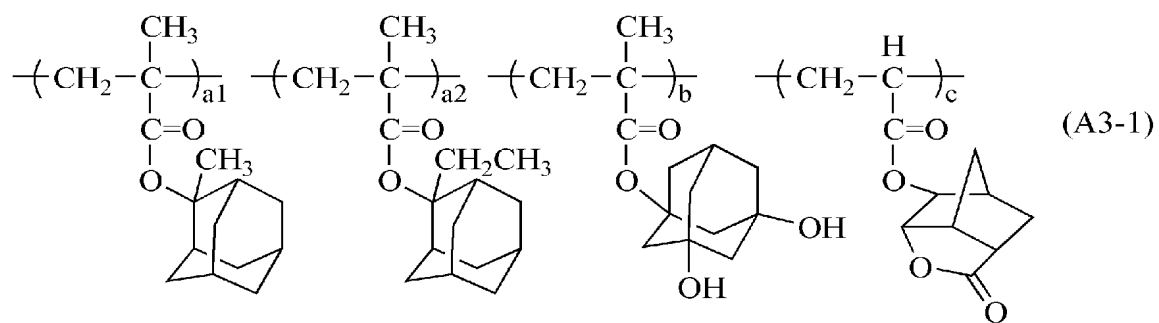


40



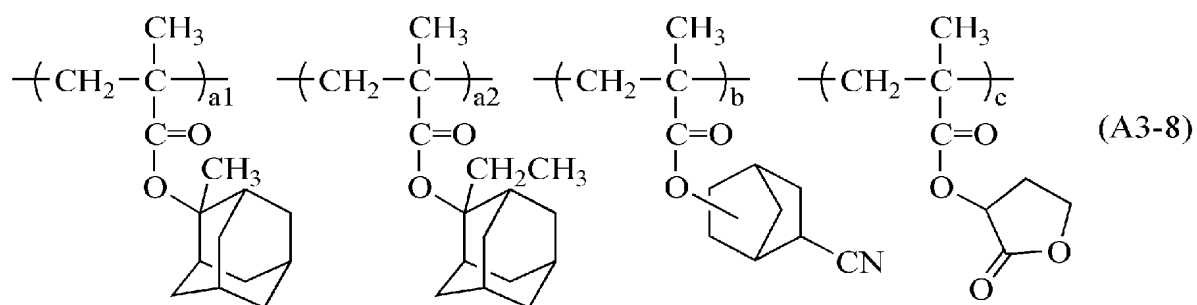
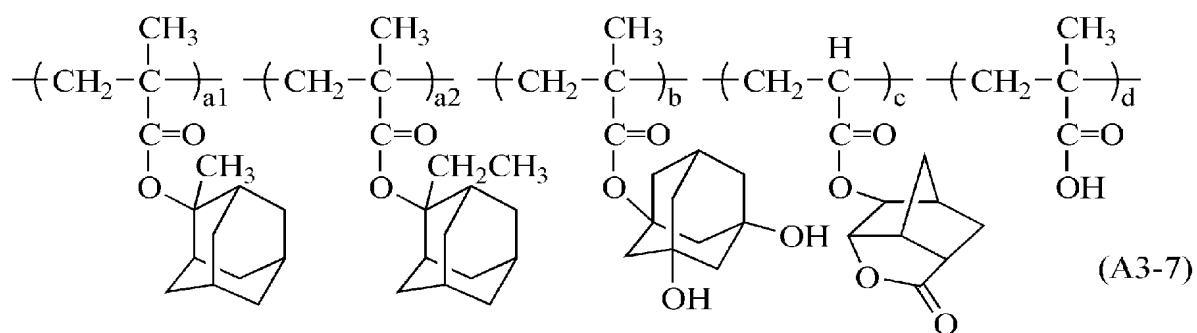
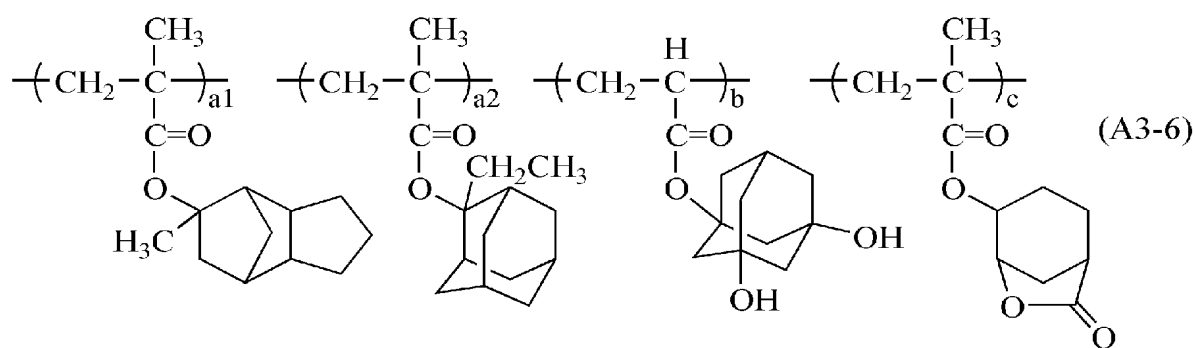
【 0 2 1 7 】

【 化 7 4 】



【 0 2 1 8 】

【 化 7 5 】



【 0 2 1 9 】

【表 1】

表 1

樹脂	組成比 (モル比)				重量平均 分子量	分散度
	a	b	c	d		
A1-2	48	24	28	-	12700	2.4
A1-3	51	26	23	-	9750	2.1
A1-4	43	20	37	-	11780	2.3
A1-5	49	13	10	28	9400	2.7
A1-6	45	19	36	-	9600	2.4
A1-7	38	20	34	8	9900	2.3
A1-8	47	20	33	-	9300	2.5
A1-9	44	21	35	-	8700	2.8
A1-10	45	28	27	-	9800	2.3
A2-1	39	21	40	-	8600	2.4
A2-2	41	22	37	-	8400	2.3
A2-3	48	19	23	-	9300	2.5
A2-4	49	24	27	-	10300	2.3
A2-5	37	22	41	-	9200	2.2
A2-6	43	29	28	-	11900	2.6
A2-7	32	19	41	8	9900	2.5
A2-8	35	33	32	-	9400	2.3
A2-9	33	20	38	9	9700	2.3
A2-10	36	36	28	-	10700	2.6

10

20

【 0 2 2 0 】

【表 2】

表 2

樹脂	組成比 (モル比)				重量平均 分子量	分散度
	a1	a2	b	c		
A1	32	8	21	40	9400	2.6
A2	28	9	22	41	8500	2.1
A3	32	6	21	41	7600	2.1
A4	29	24	22	25	8800	2.3
A5	30	20	24	26	10100	2.4
A6	7	33	20	40	8900	2.1
A7	9	35	19	37	9900	2.4
A8	30	12	23	35	10600	2.5

30

40

【 0 2 2 1 】

実施例 1 ～ 2 2 及び比較例 1 ～ 2

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)

表 3 に示すように、上記合成例で合成した樹脂 (合計 2 g)、

光酸発生剤 (配合量は表 3 に示した)、

有機塩基性化合物 (4 mg)、

界面活性剤 (10 mg)

を配合し、固形分 11 質量%となるように表 2 に示す溶剤に溶解した後、0.1 μ m のミクロフィルターで濾過し、実施例 1 ～ 12 と比較例 1 のポジ型レジスト組成物を調製した。尚、表 3 における各成分について複数使用の際の比率は質量比である。

50

【0222】

Brewer Science 社製 ARC-29A-8 をスピナーを利用してシリコンウエハー上に 78 nm の厚さで塗布し、乾燥した後、その上に上記で得られたポジ型フォトリソレジスト組成物を塗布し、表 2 に示す温度 (SB) で 90 秒間乾燥、約 0.3 μm のポジ型フォトリソレジスト膜を作製し、それに ArF エキシマレーザー (波長 193 nm、NA = 0.6 の ISI 社製 ArF ステッパー) で露光した。露光後の加熱処理を表 2 に示す温度 (PEB) で 90 秒間行い、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

〔露光マージン評価〕

各々のレジストについて、マスクサイズ 180 nm (ピッチ 540 nm) のコンタクトホールパターンを露光し、140 nm のホールサイズを再現する露光量を最適露光量 (E_{opt}) とした。そして、135 nm ± 10% のホールサイズを再現する最小の露光量を E_{min}、最大の露光量を E_{max} とし、以下のような値を露光マージンとした。

露光マージン (%) = (E_{max} - E_{min}) × 100 / E_{opt}

この評価結果を下記表 3 に示す。

【0223】

【表 3】

表 3

	樹脂 A 1	樹脂 A 2	樹脂 A	酸発生剤	塩基性 化合物	界面 活性剤	溶剤	SB/PEB °C/°C	露光 マージン(%)
実施例 1	1 1.8g	1 0.2g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	7
実施例 2	1 1.2g	1 0.8g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	9
実施例 3	1 0.6g	1 1.4g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	120/120	9
実施例 4	1 0.1g	1 1.9g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	120/120	6
実施例 5	2 1.3g	2 0.7g		I-I 41mg	1	W5	S1/S2 =60/40	125/125	7.5
実施例 6	3 1.5g	3 0.5g		A2I-71 79mg	3	W5	S1/S2 =60/40	130/130	8
実施例 7	4 1.4g	4 0.6g		A2I-70/I-6 55mg/16mg	4	W5	S1/S2 =60/40	130/130	8
実施例 8	5 0.4g	5 1.6g		A2I-73 80mg	5	W2	S1/S4 =60/40	120/120	8.5
実施例 9	6 1.2g	6 0.8g		A2I-18/I-24 51mg/15mg	6	W3	S1/S4 =60/40	125/125	8
実施例 10	7 1.1g	7 0.9g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	11
実施例 11	7 1.2	8 0.8g		A2I-70 75mg	2	W1	S1/S2 =60/40	125/125	10.5
実施例 12	8 1.3g	7 0.7g		A2I-70 75mg	2	W1	S1/S2 =60/40	125/125	10

(表 3 つづき)

	樹脂 A 1	樹脂 A 2	樹脂 A	酸発生剤	塩基性 化合物	界面 活性剤	溶剤	SB/PEB °C/°C	露光 マージン(%)
実施例 13	9 0.6g	9 1.4g		A2I-18 73mg	2	W5	S1/S4 =60/40	125/125	8.5
実施例 14	10 1.2g	10 0.8g		A2I-70/I-24 55mg/15mg	2	W4	S1	130/130	8
実施例 15		1 2g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	9
実施例 16		2 2g		A2I-30/I-24 55mg/15mg	2	W5	S1/S3 =95/5	125/125	8
実施例 17		3 2g		A2I-70/I-8 55mg/12mg	2	W5	S5/S6 =60/40	125/125	9
実施例 18		4 2g		A2I-70/I-23 55mg/11mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	8.5
実施例 19		5 2g		A2I-70 75mg	2	W5	S1/S3 =95/5	125/125	7.5
実施例 20		6 2g		A2I-72/I-11 55mg/12mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	8.5
実施例 21		7 2g		A2I-71/I-24 55mg/15mg	2	W5	S1/S2 =60/40	125/125	9.5
実施例 22		8 2g		A2I-70 75mg	2	W1	S1/S2 =60/40	125/125	7.5
比較例 1	2 2g			I-1 38mg	2	W5	S1/S2 =60/40	130/130	5
比較例 2		8 2g		I-1 38mg	2	W5	S1/S2 =60/40	120/120	4

10

20

30

40

50

【 0 2 2 4 】

表 3 における各成分の記号は以下を示す。

〔界面活性剤〕

W 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)
(フッ素及びシリコン系)

W 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

W 4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W 5 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

【 0 2 2 5 】

〔塩基性化合物〕

1 : N , N - ジヒドロキシエチルアニリン

2 : N , N - ジブチルアニリン

3 : トリオクチルアミン

4 : トリフェニルイミダゾール

5 : アンチピリン

6 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン

【 0 2 2 6 】

〔溶剤〕

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S 3 : γ - ブチロラクトン

S 4 : シクロヘキサノン

S 5 : 乳酸エチル

S 6 : 酢酸ブチル

を表す。

【 0 2 2 7 】

表 3 の結果から、本発明の組成物は、露光量に依存したパターン変動が小さく、露光マージンが大きいことがわかる。

【 0 2 2 8 】

【発明の効果】

本発明により、コンタクトホールパターンの形成において、露光マージン特性の優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14 CB41
CB43 CB45 CC03 CC04 FA17